SEP
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA

TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
Instituto Tecnológico de Ciudad Madero

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

"Síntesis de óxido de grafeno y su efecto en las propiedades mecánicas del polipropileno, utilizando ácido esteárico como surfactante"

TESIS

Que para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

Presenta:
I.Q. Juan Francisco Castillo Castillo

Director de Tesis:
Dr. Tomás Lozano Ramírez

Co-director de Tesis:
Dra. Ana Beatriz Morales Cepeda

Cd. Madero, Tamaulipas, México. **Junio 2016**

SEP
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA

TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
Instituto Tecnológico de Ciudad Madero

Cd. Madero, Tamps; a 16 de Mayo de 2016.

OFICIO No.: U1.197/16
ÁREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

ING. JUAN FRACISCO CASTILLO CASTILLO
NO. DE CONTROL G99072179
P R E S E N T E

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, el cual está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE :	DR. TOMÁS LOZANO RAMÍREZ
SECRETARIO :	DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA
VOCAL :	DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
SUPLENTE:	DR. JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA
DIRECTORA DE TESIS :	DR. TOMÁS LOZANO RAMÍREZ
CO-DIRECTORA DE TESIS:	DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA

Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"SINTÉSIS DE OXIDO DE GRAFENO Y SU EFECTO EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DEL POLIPROPILENO, UTILIZANDO ÁCIDO ESTEÁRICO COMO SURFACTANTE"

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta.

Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

A T E N T A M E N T E
"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"®

M. P. MARÍA YOLANDA CHÁVEZ CINCO
JEFA DE LA DIVISIÓN

S.E.P.
DIVISION DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACION
I T C M

c.c.p.- Minuta
Archivo
MYCHC 'RSR 'jar

Ave. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz Col. Los Mangos, C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.
Tel. (833) 357 48 20. e-mail: itcm@itcm.edu.mx
www.itcm.edu.mx

Dedicatoria

A Dios, que ha estado conmigo desde siempre. Señor, Tú sabes lo que me ha costado este trabajo, ahora te lo entrego a Ti. Que yo busque siempre hacer las cosas lo mejor posible, para gloria tuya.

A mis padres, que me han acompañado en este camino y durante toda mi vida, brindándome su apoyo, su comprensión y su amor. Ustedes han estado junto a mí en todo momento y me han dado ánimo a no dejarme vencer, a seguir adelante. Me han dado lo mejor que cualquier hijo podría querer: su amor y su tiempo. Papá, eres el mejor, te dedicaste a tu trabajo con mucho empeño y siempre me has motivado a dar lo mejor de mí y a ser honesto. Mamá, eres la mejor mamá que podría tener, siempre has atendido a la familia, pero sobre todo has dado todo con y por amor. Me enseñaste que las cosas se hacen con amor y que debo ser buena persona. La confianza que ustedes han puesto en mí desde siempre me ha ayudado a salir adelante. Muchas gracias papá y mamá, los amo. A mis hermanas Lucy, Mara y Sonia, que amo tanto y que me han ayudado incondicionalmente y de muchas maneras. Ustedes son luz que Dios ha enviado para que yo pueda salir adelante.

A mis padrinos, Blanca y Salvador, que me han recibido en su familia y me llenaron de amor. Ustedes son un ejemplo de la constancia, el valor del trabajo, la perseverancia, la honestidad y la alegría. Siempre me dieron ánimos a salir adelante y me han enseñado muchas cosas por medio de su vida diaria. A Orquidia y Omar, que también me han acompañado en este camino brindándome su amistad y que me han enseñado el valor de compartir y de servir. Los amo.

A todos mis tíos, primos y sobrinos que, aunque no los veo todos los días, han estado conmigo y me han acompañado y apoyado. A mi amigo Héctor, tantos años siendo amigos, siempre me has apoyado y me enseñaste el valor de la honestidad y la rectitud. Erik, eres una gran persona, siempre me has apoyado y me has enseñado la importancia de la planeación y de ayudar al que lo necesita. David, eres un gran amigo, de ti aprendí que a pesar del cansancio siempre hay tiempo para ayudar a los amigos. Miriam, eres una gran amiga que me ha apoyado en todo, me enseñaste el valor de agradar a Dios y ser humilde. Grecia, gracias por tu amistad, de ti he aprendido que a pesar de las incertidumbres, la alegría se comparte en el día a día.

Agradecimientos

A Dios, que siempre me ha llevado de la mano. Gracias Señor, porque Tú siempre estás conmigo. Gracias por amarme y por darme la oportunidad de desarrollarme en esta maestría. Yo también te amo, Señor. A mi familia, por su apoyo incondicional, porque siempre han estado ahí para darme ánimo y para alentarme a salir adelante. Muchas gracias por todo.

A mis compañeros de generación de la maestría, Lizeth, Tzeitel, Diego y David, por su ayuda, sus consejos y su colaboración a lo largo de la maestría, los aprecio mucho. A mis profesores de la maestría por sus enseñanzas. Le agradezco al Dr. Tomás Lozano su confianza a lo largo de la maestría, así como su apoyo para ir a Saltillo y a Montreal. Aprecio bastante su esfuerzo por motivarme a ser mejor, muchas gracias. También agradezco a la Dra. Ana Beatriz Morales por su ayuda en el proyecto, pero sobre todo por su confianza y sus consejos, muchas gracias doctora. También agradezco al Dr. Aarón Melo y al Dr. Ricardo Alamilla por su apoyo en el desarrollo del proyecto, muchas gracias. Agradezco al Dr. José Guillermo Sandoval por su interés, su apoyo y sus consejos a lo largo de la maestría, ha sido un gran tutor de quien he aprendido mucho, muchas gracias. Agradezco al Dr. Hugo de Alva su interés y sus consejos, muchas gracias. A la Dra. Nancy Díaz por su apoyo y sus consejos, gracias por motivarme a ser mejor, la aprecio bastante. También agradezco a todos los profesores y en general a todo el personal que labora en la División de Estudios de Posgrado e Investigación que, con su apoyo y sus consejos, me han ayudado y motivado a dar lo mejor y salir adelante.

Al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero por la oportunidad de ser parte del programa de la Maestría en Ciencias en Ingeniería Química. Al CONACYT por el apoyo a través de la beca 304578 para la realización de la maestría, así como el apoyo de la beca para la estancia en el extranjero. Agradezco al Centro de Investigación en Química Aplicada y al Dr. Guillermo Martínez C. y Dr. Saúl Sánchez V. por su apoyo en la primera etapa de elaboración de los materiales. Al Dr. Pierre Lafleur de la École Polytechnique de Montreal por las facilidades prestadas para que la estancia se llevara a cabo, así como su apoyo para la realización de las actividades propuestas en el proyecto. Al Dr. Shahir Karami por haberme guiado en la Polytechnique, así como su apoyo en la realización de las actividades de la estancia. A don Gerardo y su familia, por su apoyo, sus consejos y su amistad.

Resumen

Cada día, el hombre busca mejorar las condiciones en las que vive. De esta manera, es cómo surge el desarrollo de nuevos materiales. Actualmente se siguen investigando los nanocompuestos (también llamados nanocompositos) debido a que estos materiales presentan propiedades superiores a los materiales puros.

El grafeno es un material relativamente nuevo que ha causado asombro a nivel mundial por las propiedades tan particulares que posee, entre ellas se encuentran altos valores de rigidez, fuerza de tensión y conductividad eléctrica. La obtención de un nanocompuesto con grafeno debe tener mejores propiedades que las que tiene dicho material por sí mismo.

El polipropileno (PP) es un polímero termoplástico que tiene muchas aplicaciones, algunos de sus usos son: hilos para alfombras, rafia, pañales desechables, empaques para golosinas y cigarrillos, popotes, botellas, loncheras, hieleras, electrodomésticos.

Los artículos de PP también se aplican en la industria del transporte, debido a la tendencia de los fabricantes hacia la reducción de peso y costo. Además de la ligereza, el PP aporta resistencia a la fatiga, resistencia al impacto y a la corrosión. Se utiliza para fabricar bisagras y defensas para automóviles. Por lo anterior, se busca mejorar sus propiedades mecánicas.

Con el fin de aumentar la resistencia al impacto del PP, fueron preparados materiales de polipropileno como la fase continua y grafeno como la fase dispersa. El grafeno se sintetizó a partir de grafito. Primero se llevó a cabo la oxidación del grafito, después sigue una etapa de exfoliación y por último, la reducción. El grafeno fue caracterizado con las técnicas Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR), Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS). Los nanocompositos de PP-grafeno fueron caracterizados con: DRX, Análisis Termogravimétrico (TGA), Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC), Análisis Dinámico Mecánico (DMA), Ensayo de Tracción y Ensayo de Impacto Izod.

En este trabajo, algunos de los compositos preparados presentaron mayor estabilidad térmica, así como también un aumento en el valor del módulo de Young, la resistencia tensil y la resistencia al impacto Izod.

Abstract

Every day mankind seeks to improve its living conditions. For this reason, the development of new materials is investigated. Nowadays nanocomposites research is one of the most studied fields because the nanocomposites have better properties than the pure materials.

Graphene was discovered few years ago (in 2010). It is being studied because it has amazing properties: high rigidity and electrical conductivity. A nanocomposite obtained with graphene should have better properties than the material by itself.

Polypropylene (PP) is a thermoplastic polymer which has many applications. Injection and extrusión grade PP is isotactic. Some of its applications are: carpets, raffia, disposable diapers, packaging for candy and cigarettes, bottles, lunch box, coolers.

Polypropylene is used in transport industry, in order to reduce the weight and cost in vehicles. Besides, PP has fatigue resistance, impact resistance and corrosion resistance. With PP are made hinges and fenders of automobiles. Therefore, we want to improve its mechanical properties.

In order to increase the impact resistance of polypropylene, nanocomposites of PP with graphene were made. Graphene was synthesized from graphite. First, graphite was oxidized, then it was exfoliated and reduced. Graphene was characterized by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-Ray Diffraction (DRX), Transmission Electronic Microscopy (TEM) and X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). Nanocomposites were characterized by DRX, Thermogravimetric Analysis (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Dynamic Mechanical Analysis (DMA), Stress Test and Izod Impact Test.

In this work, some of the prepared composites presented better thermal stability, higher value of Young modulus, max tensile stress and Izod impact resistance.

Índice

Dedicatoria III
Agradecimientos IV
Resumen V
Abstract VI
Índice VII
Índice de figuras X
Índice de tablas XIV
1. Introducción 1
2. Fundamento teórico. 3
2.1 Materiales compuestos. 3
2.2 Propiedades mecánicas de los polímeros. 3
2.3 Polipropileno. 5
2.3.1. Aplicaciones del polipropileno. 6
2.4. Grafeno. 7
2.4.1. Estructura del grafeno. 7
2.4.2. Propiedades del grafeno. 9
2.4.2.1 Propiedades mecánicas del grafeno. 9
2.4.2.2 Propiedades térmicas del grafeno. 10
2.4.2.3 Propiedades eléctricas del grafeno. 11
2.4.3. Aplicaciones del grafeno. 12
2.4.4. Métodos de síntesis de grafeno. 13
2.4.5. Compositos con grafeno. 17
2.4.5.1 Preparación de compositos con grafeno. 18
2.5. Surfactantes. 20
2.6. Técnicas de caracterización. 22
2.6.1. Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR). 22
2.6.2. Difracción de rayos x (DRX). 26
2.6.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM). 28
2.6.4. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos x (XPS). 30

2.6.5. Análisis Termogravimétrico (TGA). 32
2.6.6. Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC)..... 33
2.6.7. Análisis dinámico-mecánico (DMA). 35
2.6.8. Ensayo de tracción..... 36
2.6.9. Ensayo de impacto Izod. 37
3. Metodología..... 39
3.1 Materiales..... 39
3.2 Diseño de experimentos 41
3.3 Equipos..... 42
3.4 Procedimiento..... 43
3.4.1. Síntesis del óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido..... 44
3.4.2. Preparación de nanocompositos 46
3.4.3 Preparación de probetas..... 50
3.5 Caracterización..... 51
3.5.1 Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier 51
3.5.2 Difracción de rayos X..... 52
3.5.3 Microscopía electrónica de transmisión. 52
3.5.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X..... 52
3.5.5 Análisis termogravimétrico. 52
3.5.6 Calorimetría de barrido diferencial. 53
3.5.7 Análisis dinámico-mecánico. 53
3.5.8 Ensayo de tracción..... 53
3.5.9 Ensayo de impacto Izod. 54
4. Resultados y discusión 55
4.1 Resultados de caracterización para los materiales en polvo..... 55
4.1.1 Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier. 55
4.1.2 Difracción de rayos x. 56
4.1.3 Microscopía electrónica de transmisión 59
4.1.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X..... 63
4.2 Resultados para los compositos..... 66
4.2.1 Difracción de rayos X..... 66
4.2.2 Análisis Termogravimétrico..... 69
4.2.3 Calorimetría de Barrido Diferencial..... 76

4.2.4 Análisis Dinámico Mecánico. 80
4.2.5 Ensayo de tracción..... 92
4.2.6 Ensayo de impacto Izod. 95
5. Conclusiones 97
BIBLIOGRAFÍA..... 102

Índice de figuras

No. Figura	Descripción	Página
2.1	Curvas esfuerzo-deformación típicas para plásticos	4
2.2	Unidad repetitiva del polipropileno	5
2.3	Estructuras del polipropileno: (a) isotáctico, (b) sindiotáctico, (c) atáctico	5
2.4	Diversas aplicaciones del polipropileno: a) alfombra, b) parachoques delantero, c) empaques de alimentos, d) botellas, e) lonchera	6
2.5	Estructura del grafeno	8
2.6	Oxidación del grafito a óxido de grafeno y su posterior reducción a óxido de grafeno reducido	8
2.7	Aplicaciones de materiales con grafeno. A la izquierda: panel touch de grafeno-poli tereftalato de etileno (PET) que muestra flexibilidad. A la derecha: pantalla touch basada en grafeno conectada a una computadora.	12
2.8	Síntesis de grafeno por método químico.	16
2.9	Tipos de compositos que contienen grafeno.	17
2.10	Estrategias generales de preparación de compositos con óxido de grafeno reducido.	19
2.11	Los dos principales tipos de modificador de superficie.	21
2.12	La región infrarroja en el espectro electromagnético.	22
2.13	Regiones aproximadas de varios tipos de enlaces (vibraciones de estiramiento).	23
2.14	Diagrama de un espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier	25
2.15	Diagrama esquemático de la difracción de rayos x en un cristal.	27
2.16	Esquema de un difractómetro de rayos x.	28
2.17	Esquema de un microscopio electrónico de transmisión con sus componentes.	29
2.18	Esquema del proceso ESCA. El haz incidente está constituido por fotones de rayos X monoenergéticos. El haz emitido se compone de electrones.	30
2.19	Principio de un instrumento moderno para ESCA que emplea una fuente monocromática de rayos X y un espectrómetro de campo semiesférico.	31

No. Figura	Descripción	Página
2.20	Componentes de una termobalanza: A, brazo; B, copa y soporte de la muestra; C, contrapeso; D, lámpara y fotodiodos; E, bobina; F, imán; G, control del amplificador; H, calculador de la tara; I, amplificador; J, registro.	32
2.21	Esquema de un soporte de muestra y de los hornos de un DSC, S = muestra y R = referencia.	34
2.22	Esquema de una celda de DSC de flujo de calor.	34
2.23	Componentes de un equipo DMA.	35
2.24	Esquema de una máquina de ensayo de tracción típico.	36
2.25	(a) Probetas utilizadas en los ensayos Charpy e Izod. (b) Dibujo esquemático de un aparato de ensayos de impacto.	38
3.1	Propiedades del grafito Aldrich #282863	39
3.2	Propiedades del polipropileno PROFAX XH1760.	40
3.3	Molécula del ácido esteárico.	41
3.4	Oxidación del grafito a baja temperatura.	44
3.5	A la izquierda: Oxidación del grafito a alta temperatura. A la derecha: Sistema con reflujo para la reducción de óxido de grafeno.	45
3.6	Mezclador interno Brabender. A la izquierda: el equipo encendido. A la derecha: la cámara abierta justo al finalizar un ciclo de operación.	46
3.7	Parte superior izquierda: Panel de temperaturas del extrusor doble husillo Leistritz ZSE 18HP. Parte superior derecha: Peletizadora Scheer Bay BT 25. Parte inferior: Extrusor doble husillo Leistritz.	49
3.8	Dimensiones de la probeta tipo V de acuerdo a la norma ASTM D368.	54
3.9	Dimensiones de probeta para prueba de impacto Izod de acuerdo a norma ASTM D256.	54
4.1	Espectro de los materiales de grafeno.	55
4.2	Difractrograma de los materiales en polvo.	56
4.3	Difractograma de óxido de grafeno, óxido de grafeno reducido y grafeno comercial.	58
4.4	Micrografías TEM de óxido de grafeno.	59

No. Figura	Descripción	Página
4.5	Micrografías TEM de óxido de grafeno reducido.	60
4.6	Análisis elemental de óxido de grafeno.	61
4.7	Análisis elemental de óxido de grafeno reducido (EDS1)	62
4.8	Análisis elemental de óxido de grafeno reducido (EDS2)	62
4.9	Análisis de XPS de óxido de grafeno. A la izquierda: Resultados de C_1s. A la derecha: Resultados de O_1s.	64
4.10	Análisis de XPS de óxido de grafeno reducido. A la izquierda: Resultados de C_1s. A la derecha: Resultados de O_1s.	64
4.11	Difractograma de materiales con óxido de grafeno.	67
4.12	Difractograma de materiales con óxido de grafeno reducido.	68
4.13	Difractograma de materiales con grafeno comercial.	68
4.14	Difractograma de materiales con óxido de grafeno y ácido esteárico.	69
4.15	Resultados de TGA de los materiales con óxido de grafeno.	70
4.16	Resultados de TGA de los materiales con óxido de grafeno reducido.	71
4.17	Resultados de TGA de los materiales con grafeno comercial.	73
4.18	Resultado de TGA de los materiales con óxido de grafeno y ácido esteárico.	73
4.19	Resultado de TGA de los materiales con 0.25% en peso de material de grafeno.	74
4.20	Resultado de TGA de los materiales con 0.50% en peso de material de grafeno.	75
4.21	Resultado de TGA de los materiales con 0.75% en peso de material de grafeno.	75
4.22	Resultados de DSC para materiales con óxido de grafeno a distintas concentraciones. A la izquierda: proceso de cristalización. A la derecha: proceso de fusión.	77
4.23	Resultados de DSC para materiales con óxido de grafeno reducido a distintas concentraciones. A la izquierda: proceso de cristalización. A la derecha: proceso de fusión.	78

No. Figura	Descripción	Página
4.24	Resultados de DSC para materiales con grafeno comercial a distintas concentraciones. A la izquierda: proceso de cristalización. A la derecha: proceso de fusión.	78
4.25	Resultados de DSC para materiales con SA a distintas concentraciones. A la izquierda: proceso de cristalización. A la derecha: proceso de fusión.	79
4.26	Módulo de almacenamiento para compositos de polipropileno con óxido de grafeno.	81
4.27	Tan delta para materiales de polipropileno con óxido de grafeno.	82
4.28	Módulo de almacenamiento para compositos de polipropileno con óxido de grafeno reducido.	83
4.29	Tan delta para materiales de polipropileno con óxido de grafeno reducido.	83
4.30	Módulo de almacenamiento para compositos de polipropileno con grafeno comercial	84
4.31	Tan delta para materiales de polipropileno con grafeno comercial.	85
4.32	Módulo de almacenamiento para compositos de polipropileno con óxido de grafeno y ácido esteárico.	86
4.33	Tan delta para materiales de polipropileno con óxido de grafeno y ácido esteárico.	86
4.34	Módulo de almacenamiento para compositos con 0.25% en peso de relleno.	88
4.35	Resultados de tan delta para compositos con 0.25% en peso de relleno.	88
4.36	Módulo de almacenamiento para compositos con 0.50% en peso de relleno.	89
4.37	Resultados de tan delta para compositos con 0.50% en peso de relleno.	90
4.38	Módulo de almacenamiento para compositos con 0.75% en peso de relleno.	90
4.39	Resultados de tan delta para compositos con 0.75% en peso de relleno.	91
4.40	Resultados del módulo de Young de los compositos.	92
4.41	Resultados de elongación de los materiales.	94
4.42	Resultados de resistencia tensil de los materiales.	95

Índice de tablas

No. Tabla	Descripción	Página
2.1	Propiedades mecánicas del grafeno.	10
2.2	Propiedades térmicas del grafeno.	10
3.1	Propiedades del grafeno comercial marca Cheap Tubes (CAS# 7782-42-5).	41
3.2	Clave y descripción de compositos.	42
3.3	Cantidades para nanocompositos de óxido de grafeno.	47
3.4	Cantidades para nanocompositos de óxido de grafeno con ácido esteárico.	48
3.5	Cantidades para nanocompositos de óxido de grafeno reducido.	48
3.6	Cantidades para nanocompositos de grafeno comercial.	48
4.1	Parámetros de materiales en polvo obtenidos a partir de la información de DRX.	57
4.2	Identificación y cuantificación de elementos en GO y RGO.	63
4.3	Contenido atómico del grupo C_1s.	65
4.4	Contenido atómico del grupo O_1s.	65
4.5	Picos encontrados por DRX en los compositos PP.	66
4.6	Datos de los compositos obtenidos en TGA.	70
4.7	Datos de los compositos obtenidos en DSC.	76
4.8	Resultados de Tan delta de los compositos.	81
4.9	Valores de módulo de Young, elongación y resistencia tensil para los compositos.	93
4.10	Resultados de resistencia al impacto Izod de los compositos.	96

1. Introducción

Los plásticos son los ingredientes básicos de la vida animal y vegetal y forman parte de la gran familia llamada polímeros. Ellos ofrecen ventajas tales como baja densidad, ligereza, transparencia, resistencia a la corrosión; sus aplicaciones varían desde artículos domésticos hasta instrumentos médicos. Los polímeros se clasifican en termoplásticos y termofijos. Las aplicaciones de los termoplásticos son muy variadas, por lo cual el mejoramiento de sus propiedades es gran trascendencia. La obtención de nanocompositos termoplásticos ha mostrado un aumento significativo. Muchos métodos como mezclado en fundido, mezclado en solución, polimerización in situ, son reportados en la literatura, principalmente con el objetivo de mejorar la dispersión de los nanomateriales en la matriz polimérica [1].

El grafeno, una monocapa de átomos de carbono con hibridación sp^2 en forma de red de dos dimensiones, es considerado mejor nanorelleno comparado con los nanotubos de carbono y otros nanorellenos convencionales, por el gran mejoramiento en las propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas de los nanocompositos con una cantidad muy pequeña de nanorelleno. La baja dispersión de los nanorellenos afectan de manera drástica las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas de los nanocompositos. En la literatura son encontrados tres procedimientos para la incorporación del grafeno en la matriz polimérica: polimerización in situ, intercalación en solución, intercalación en fundido [1].

Han y colaboradores [2] obtuvieron compositos de polipropileno isotáctico con diferentes concentraciones de grafeno por polimerización in situ con catalizadores Ziegler-Natta. Primero se preparó el catalizador de Ziegler-Natta soportado en óxido de grafeno (GO). Después se realizó la polimerización in-situ. Aquí la reducción del GO se llevó a cabo con reactivos de Grignard. Los nanocompositos mostraron mejoría en sus propiedades térmicas. El nanocomposito con 0.63% en peso de grafeno se degradó al 5% a 392 °C, mientras que el polipropileno puro se degrado al 5% a 313 °C.

Otra metodología para preparar materiales de polipropileno/grafeno es el mezclado en solución. Wan y su grupo de trabajo [3] obtuvieron compositos utilizando 3 tipos de trimetoxisilanos. El GO fue diluido en alcohol y adicionaron el trimetoxisilano.

Después llevaron a cabo la reducción utilizando hidracina. Este RGO funcionalizado lo dispersaron en xileno a 135 °C. El polipropileno fue añadido en xileno a 135 °C. Después añadieron la solución de RGO a la solución con polipropileno y lo calentaron a 140 °C durante 8 horas. Con el incremento del contenido de grafeno (menor a 3 por ciento en peso), tanto el esfuerzo tensil y el módulo de Young mejoraron, mientras que la elongación al quiebre primero aumentó y luego disminuyo [3].

Fu y colaboradores [4] prepararon materiales de polipropileno con grafeno por mezclado en fundido de polipropileno con grafeno inmerso en un latex de polipropileno. El látex de polipropileno es una emulsión de PP con anhídrido maleico injertado. El GO fue adicionado en el latex PP, después se llevó a cabo la reducción con hidracina y posteriormente se mezclaron manualmente el latex pp/grafeno con el PP por mezclado en fundido a 180 °C. Ellos obtuvieron una gran mejoría en las propiedades mecánicas; el módulo de Young aumentó un 63% con un 2 por ciento en peso de grafeno.

En este trabajo de investigación fueron preparados materiales de polipropileno con óxido de grafeno (GO), óxido de grafeno reducido (RGO) y con grafeno comercial (G), con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas del polímero. Al material con óxido de grafeno se le adicionó además ácido esteárico (SA) en una concentración de dos partes por cien para ver su efecto en el material. Las concentraciones de GO, RGO y G en los materiales fueron 0.25, 0.50 y 0.75 por ciento en peso. El óxido de grafeno fue sintetizado por el método de Hummers modificado y después fue reducido con alcohol. Los materiales de grafeno fueron incorporados en el polímero utilizando la técnica de mezclado en fundido.

La aportación de este trabajo reside en que hay pocos estudios en el mejoramiento de las propiedades mecánicas del polipropileno utilizando óxido de grafeno u óxido de grafeno reducido por mezclado en fundido con concentraciones menores a uno por ciento en peso, la mayor parte de las investigaciones en las que se utilizan concentraciones tan bajas se centran en propiedades eléctricas. Otra novedad es que el método de reducción del óxido de grafeno es poco utilizado y no hay reportes de nanomateriales de polipropileno con óxido de grafeno reducido que se haya obtenido por ese método. La incorporación de ácido esteárico que se realizó en el sistema polipropileno-óxido de grafeno tampoco está reportada.

2. Fundamento teórico.

2.1 Materiales compuestos.

A través de los años, la calidad de vida del hombre ha mejorado con el descubrimiento de nuevos materiales. Los materiales son fundamentales en las tecnologías que brindan comodidad, por ejemplo: computadoras laptops, teléfonos celulares, pantallas táctiles, etc [5].

Los materiales compuestos (compositos) constan de una fase continua (la matriz) y otra discontinua (relleno) [6]. Los compositos se fabrican con el propósito de combinar las propiedades deseables de los distintos componentes y así obtener un material con propiedades mejores [7]. A este respecto, los polímeros son de los materiales más utilizados por la gran variedad de estructuras químicas con sus respectivas propiedades y la facilidad de su procesamiento [5]. Algunos ejemplos de rellenos son: vidrio, talco, mica y carbonato de calcio.

2.2 Propiedades mecánicas de los polímeros.

Muchos materiales, cuando prestan servicio están sometidos a fuerzas o cargas. Las propiedades mecánicas son de gran importancia, ya que todos los polímeros, sin importar el uso que se les dará, deben presentar propiedades mecánicas adecuadas para esa aplicación [8,9].

Las propiedades mecánicas se basan en cuánto esfuerzo puede soportar una muestra antes de "romperse". La fuerza de tracción se refiere a la resistencia al alargamiento. Fuerza de compresión es lo opuesto a la fuerza de tracción, es decir, es la resistencia a la compresión.

Dos de las principales propiedades mecánicas de los polímeros son:

- Tenacidad.
- Módulo de elasticidad.

La tenacidad es una medida de la energía necesaria para romper un material (resistencia al impacto). En el caso de condiciones de carga dinámicas (alta velocidad de deformación) y cuando una entalla (o sea un concentrador de tensiones) está presente, la tenacidad a la entalla es evaluada utilizando ensayos de impacto. En el caso de la situación estática (baja velocidad de deformación), la tenacidad puede ser evaluada a partir de los resultados del ensayo de tracción. Es el área bajo la curva tensión-elongación. Las unidades de la tenacidad son energía por unidad de volumen.

El módulo de elasticidad se puede interpretar como la rigidez, es decir, la resistencia a la deformación elástica. Cuando se cumple que la deformación es proporcional a la tensión, la deformación se denomina deformación elástica. Al representar la tensión en el eje de las ordenadas en función de la deformación en el eje de las abscisas se obtiene una relación lineal y la pendiente de esta línea es el módulo de elasticidad.

De la gráfica esfuerzo-deformación, se puede deducir si un material es duro o frágil. Varias curvas esfuerzo-deformación son mostradas en la figura 2.1 [6].

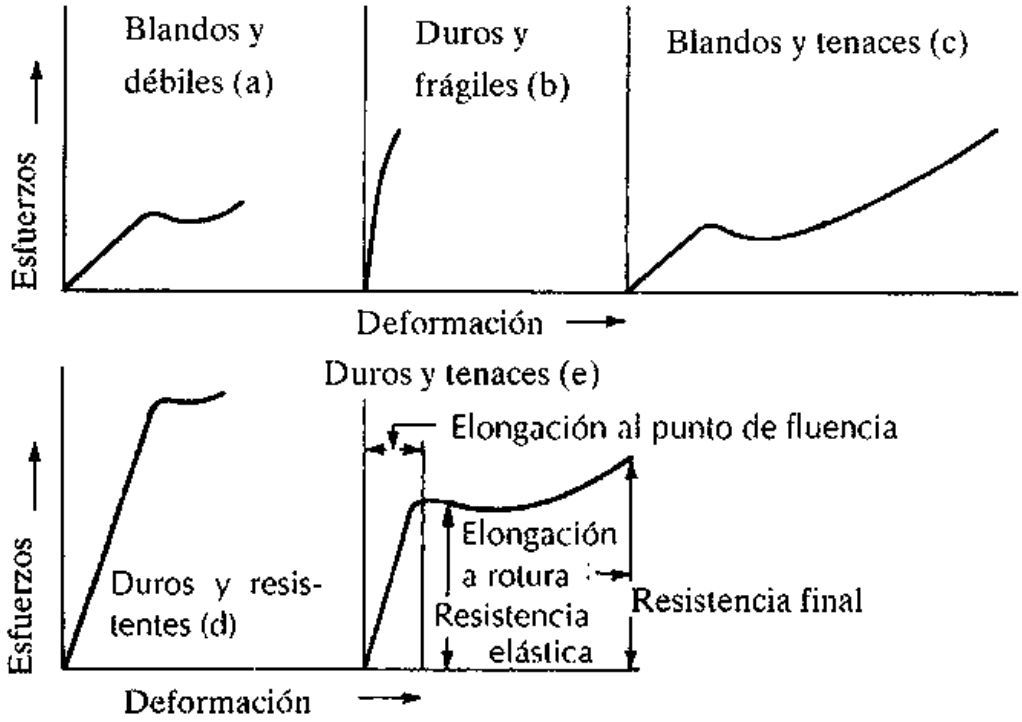


Figura 2.1. Curvas esfuerzo-deformación típicas para plásticos.

La deformación plástica es aquella en la que la tensión deja de ser proporcional a la deformación. La deformación plástica es permanente.

2.3 Polipropileno.

El polipropileno (PP) es un polímero termoplástico. La reacción de polimerización del propileno es un proceso a baja presión que utiliza catalizadores de Ziegler-Natta. La reacción se lleva a cabo a temperaturas entre 50 y 80°C y una presión en el rango de 5 a 25 Atm [10]. La molécula es representada en la figura 2.2 [11].

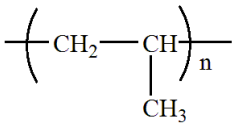


Figura 2.2 Unidad repetitiva del polipropileno.

El polipropileno puede ser sintetizado en la forma isotáctica, sindiotáctica o atáctica. Las tres formas son presentadas en la figura 2.3 [12]. El PP comercial grado inyección y grado extrusión, por lo general es isotáctico en un 94 a 97%.

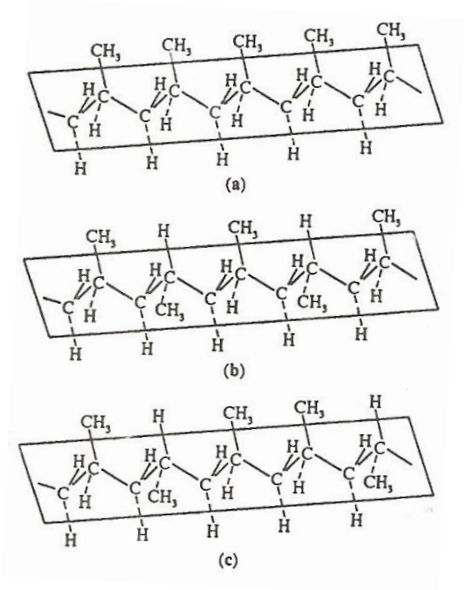


Figura 2.3 Estructuras del polipropileno: (a) isotáctico, (b) sindiotáctico, (c) atáctico.

En la forma isotáctica los grupos metilos están alineados en un solo lado de la cadena; en la forma sindiotáctica dichos grupos están alternados, mientras que en la atáctica los grupos metilo están colocados en forma desordenada. Algunas de las propiedades más importantes del polipropileno son:

- Resistencia a la tracción (buena).
- Buena rigidez.
- Resistencia a la humedad (buena).
- Resistencia química (buena).

2.3.1. Aplicaciones del polipropileno.

El área de mercado más grande del polipropileno es la de fibras y filamentos, la cual se divide en varios segmentos (el mayor es el de las alfombras) que incluyen usos primarios y secundarios de tejidos y no tejidos para interiores y exteriores; hilos para alfombras, tapetes y forros para cajuela en automóviles; y pasto artificial. En materiales no tejidos se utiliza en los pañales desechables y toallas para pacientes con incontinencia. Algunas aplicaciones son representadas en la figura 2.4 [13-17].

Figura 2.4. Diversas aplicaciones del polipropileno: a) alfombra, b) parachoques delantero, c) empaques de alimentos, d) botellas, e) lonchera.

Los artículos de PP también se aplican en el transporte, debido a la tendencia de los fabricantes hacia la reducción de peso y costo. Además de la ligereza, el PP aporta resistencia a la fatiga, resistencia al impacto y a la corrosión. También se utiliza el PP para hacer empaques para golosinas y cigarrillos, popotes, botellas, loncheras, hieleras, artículos para días de campo, electrodomésticos, jeringas desechables y bandejas para hospital [12].

2.4. Grafeno.

El grafeno ha llamado la atención de científicos de todo el mundo debido a sus propiedades superiores. Es el material más delgado que existe, tiene excelente conductividad eléctrica, conductividad térmica, flexibilidad mecánica. Hasta ahora se han desarrollado distintas técnicas para producir grafeno. La exfoliación mecánica, crecimiento epitaxial y deposición química de vapor producen grafeno de alta calidad para estudios de investigación y aplicación en nanoelectrónica. A diferencia de estos métodos, el método de síntesis química del grafeno utiliza como materia prima grafito. Éste último método permite obtener mayores cantidades de grafeno.

2.4.1. Estructura del grafeno.

El grafeno, uno de los alótropos del carbono, es una monocapa plana de átomos de carbono con un arreglo en dos dimensiones con forma de panal de abejas [18]. La figura 2.5 muestra la forma hexagonal del grafeno [19].

La estructura del óxido de grafeno consiste en una lámina de grafeno, la cual tiene enlazado oxígeno en grupos hidroxilo, carboxilo y epoxi. Sin embargo, la cantidad exacta y distribución de los grupos funcionales de oxígeno en el óxido de grafeno dependen del grado de oxidación del mismo [20]. La estructura del óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido a partir del grafito es mostrada en la figura 2.6 [18].

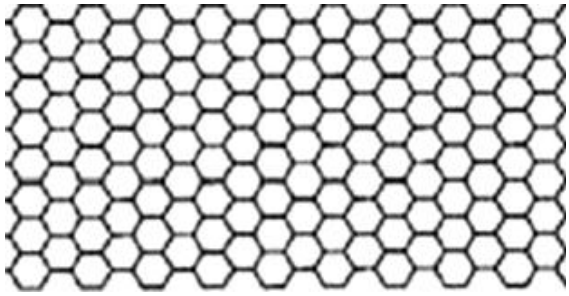


Figura 2.5. Estructura del grafeno.

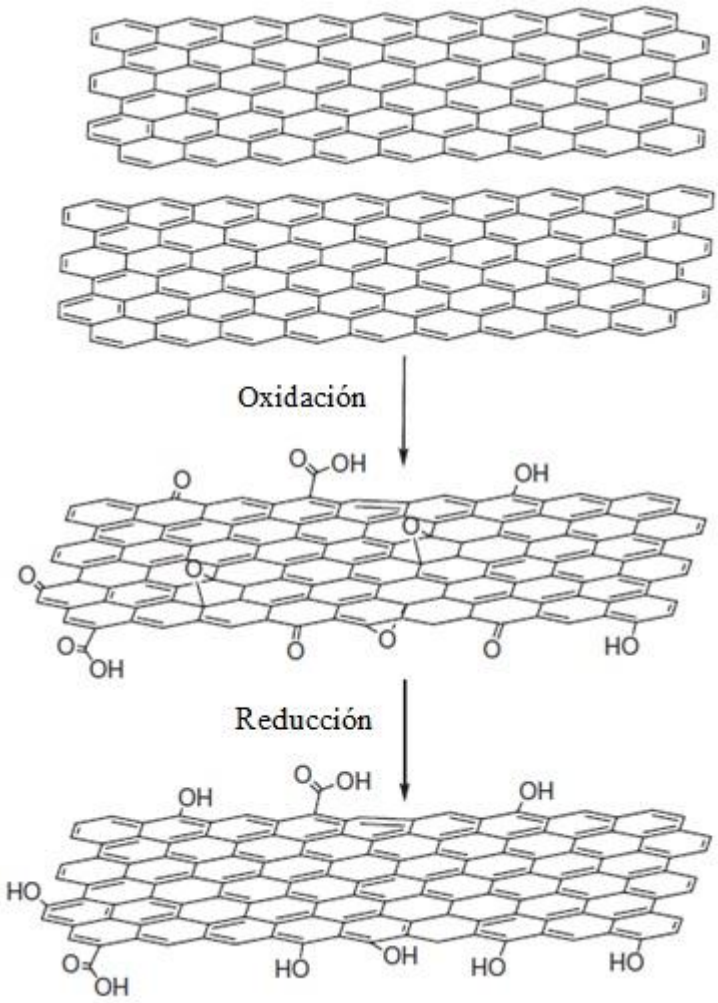


Figura 2.6 Oxidación del grafito a óxido de grafeno y su posterior reducción a óxido de grafeno reducido.

Se ha encontrado que una película de óxido de grafeno con relación atómica oxígeno/carbono de 1:5 tiene alrededor de 40% de enlaces C-O sp^3. Esta cantidad de enlaces sp^3 promueve distorsiones estructurales, de tal manera que la estructura atómica de las láminas del óxido de grafeno se parecen más a láminas 2D de átomos de carbono con algunos átomos de oxígeno enlazados a ellos, que una lámina ideal de grafeno con oxidación en su superficie [20].

La estructura del óxido de grafeno reducido que se obtiene a partir del óxido de grafeno sintetizado por el método Hummers ha sido estudiada por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. Los resultados indicaron que las láminas estaban formadas por 60% de islas de grafeno intactas de tamaño entre 3 y 6 nanómetros intercaladas con áreas con defectos. Las áreas con defectos pueden ser clasificadas en defectos topológicos aislados (pares de pentágonos – heptágonos), y defectos topológicos extendidos (aglomerados) que aparecen como estructuras de carbón de una sola capa cuasi amorfa. Los defectos topológicos extendidos abarcan aproximadamente 5% de la superficie y tienen tamaños de diámetro entre 1 – 2 nm [20].

2.4.2. Propiedades del grafeno.

2.4.2.1 Propiedades mecánicas del grafeno.

Se ha reportado que el grafeno presenta el mayor módulo de Young y dureza. Diversos investigadores han determinado las propiedades mecánicas intrínsecas del grafeno monocapa, bicapa y tricapa. Éstos resultados son mostrados en la tabla 2.1.

Una capa de grafeno sin defecto teóricamente tendrá la mayor fuerza de tensión intrínseca con rigidez similar a la del grafito. Un método para determinar las propiedades mecánicas intrínsecas es probar la variación de las frecuencias de los fonones sobre la aplicación de esfuerzo de tensión y compresión.

Se ha observado que el esfuerzo de tensión produce el suavizado de los fonones por la disminución en el modo frecuencia vibracional [18].

Tabla 2.1. Propiedades mecánicas del grafeno.

Método	Material	Propiedades mecánicas
AFM	Grafeno monocapa	$E = 1 \pm 0.1\ TPa$ $\sigma = 130 \pm 10\ GPa$
Raman	Grafeno	Deformación ~1.3% en tensión Deformación ~0.7% en compresión
AFM	Grafeno monocapa	$E = 1.02\ TPa;\ \sigma = 130\ GPa$
	Grafeno bicapa	$E = 1.04\ TPa;\ \sigma = 126\ GPa$
	Grafeno tricapa	$E = 0.98\ TPa;\ \sigma = 101\ GPa$

E: módulo de Young; σ: Fuerza de tensión.

Por el contrario, el esfuerzo de compresión provoca el endurecimiento de los fonones por el incremento en el modo frecuencia vibracional.

2.4.2.2 Propiedades térmicas del grafeno.

Los alótropos del carbono como grafito, diamante y nanotubos de carbono han mostrado una mayor conductividad térmica debido a fuertes enlaces covalentes C – C. La conductividad térmica del grafeno ha sido calculada por varios métodos, dichos resultados son presentados en la tabla 2.2 [18].

Tabla 2.2. Propiedades térmicas del grafeno.

Método	Material	Conductividad térmica
Espectroscopia micro-Raman	Grafeno monocapa	$4840 - 5300\ W/mK$

Tabla 2.2. Propiedades térmicas del grafeno (*continuación*).

Método	Material	Conductividad térmica
Espectroscopia micro-Raman	Lámina de grafeno suspendida	$4100 - 4800\ W/mK$
Método de medición térmica	Grafeno monocapa (suspendido)	$3000 - 5000\ W/mK$ (suspendida)
Método de medición térmica	Grafeno monocapa (soportado en SiO_2)	$600\ W/mK$ (soportado en SiO_2)
Medición eléctrica de los cuatro puntos	Lámina de óxido de grafeno reducido	$0.14 - 0.87\ W/mK$

La mayor conductividad térmica a temperatura ambiente para el grafeno monocapa sin defectos es de alrededor de 5000 W/mK, mientras que para grafeno soportado el valor de la conductividad térmica es de aproximadamente 600 W/mK.

2.4.2.3 Propiedades eléctricas del grafeno.

Uno de los aspectos más interesantes del grafeno es su inusual naturaleza de conductor de cargas, se comporta como partícula sin masa (fermión de Dirac). La banda estructural del grafeno de una capa presenta dos bandas que se intersectan en dos puntos equivalentes $K\ y\ K'$ en el espacio recíproco. Cerca de éstos puntos la dispersión electrónica se asemeja a aquella de los electrones de Dirac. Los puntos $K\ y\ K'$ son referidos como puntos de Dirac cuando las bandas de conducción y de valencia están degeneradas, haciendo al grafeno un semiconductor con banda prohibida cero.

La alta conductividad eléctrica en el grafeno de una capa se debe a su alta calidad. Los defectos en general actúan como sitios de dispersión e inhiben el transporte de carga limitando el camino libre de los electrones.

Hay evidencias de que el grafeno está libre de defectos, pero su conductividad puede ser afectada por otros factores, como por ejemplo la interacción con el substrato donde esta soportado el grafeno [18]. La conductividad térmica del grafeno puede ser de hasta 7200 S/m [20] [21].

2.4.3. Aplicaciones del grafeno.

Los compositos de matrices poliméricas con grafeno han mostrado muy buenos resultados en el mejoramiento de sus propiedades, por ejemplo en la conductividad eléctrica, en el incremento en la resistencia, aumento del módulo de elasticidad y en la alta estabilidad térmica. Esto abre nuevas rutas para el desarrollo de nanocompositos poliméricos de alta resistencia de bajo peso (ligeros) para la industria automotriz, aeroespacial y de la electrónica.

El grafeno se aplica en el almacenamiento de la energía, en el desarrollo de polímeros conductores, sensores, celdas solares, electrodos transparentes [18]. Aplicaciones del grafeno son mostradas en la figura 2.7 [21].

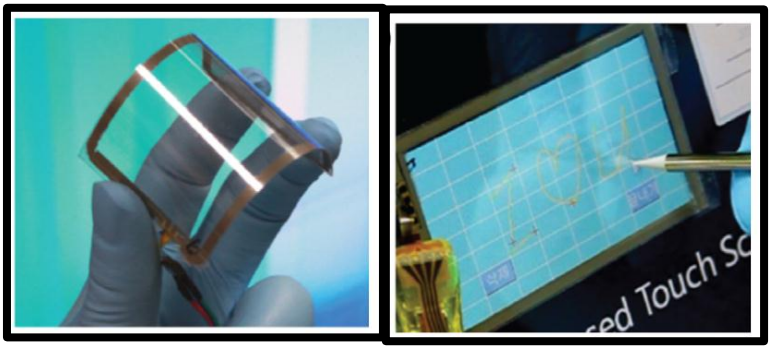


Figura 2.7. Aplicaciones de materiales con grafeno. A la izquierda: panel touch de grafeno-poli tereftalato de etileno (PET) que muestra flexibilidad. A la derecha: pantalla touch basada en grafeno conectada a una computadora.

2.4.4. Métodos de síntesis de grafeno.

Exfoliación mecánica.

La exfoliación mecánica consiste en pegar y despegar una cinta adhesiva al grafito. Después de varias pasadas, se obtienen láminas muy delgadas de grafeno. El grafeno obtenido se transfiere a un substrato (comúnmente se utiliza Si/SiO_2).

Una dificultad de la exfoliación mecánica es que pueden quedar residuos de pegamento en el grafeno obtenido, por lo cual el grafeno es sometido a un tratamiento térmico para remover el residuo. Con este método se obtiene grafeno de muy alta calidad pero no hay control sobre la cantidad de capas que tiene cada lámina de grafeno y se obtiene muy poca cantidad de grafeno [22].

También se ha utilizado la exfoliación mecánica en solución. Se ha demostrado que el grafito puede ser exfoliado para producir grafeno de monocapa libre de defectos. Un ejemplo de solvente se N-metil-pirrolidona. Este método aprovecha la similitud entre las energías superficiales del grafeno y el solvente, que facilita la exfoliación. Las desventajas son que el solvente es muy caro y posee un alto punto de ebullición, el cual es necesario alcanzar para que se lleve a cabo la deposición de grafeno.

Otra forma en que se utiliza la exfoliación mecánica es mediante la intercalación de moléculas pequeñas entre las capas de grafeno, generando compuestos de grafito intercalado (GIC). En GIC, las capas de grafeno permanecen sin alteración con moléculas localizadas entre capas, pero sin formar enlaces. El primer GIC, o comúnmente llamado grafito expandido, fue preparado en 1841. La lámina de grafito fue sometida a agitación mecánica intensiva con solvente en el baño de ultrasonido a temperatura ambiente. Después del tratamiento la mezcla fue lavada con agua hasta pH neutro y fue secada por debajo de 60° durante 60 min. El grafito expandible fue sometido a 900°C para su expansión. Algunos solventes utilizados fueron ácido acético, ácido sulfúrico concentrado y peróxido de hidrógeno. El solvente con mejores resultados fue el ácido sulfúrico concentrado. El grafito podría expandir su volumen a altas temperaturas por la expansión térmica de los gases atrapados entré las láminas de grafeno [18].

Crecimiento epitaxial.

El crecimiento epitaxial consiste en el tratamiento térmico de un carburo de metal (comúnmente carburo de silicio) a altas temperaturas. Cuando el carburo de silicio es calentado en vacío ultra alto, los átomos de silicio se subliman del sustrato.

La separación del silicio de los átomos de carbono permite que ocurra un reacomodo en los últimos hacia la formación de grafeno. El espesor de las láminas de grafeno depende del tiempo del proceso y la temperatura. LA obtención de "grafeno de pocas capas" requiere típicamente de pocos minutos de proceso a 1200 °C aproximadamente [18].El crecimiento epitaxial tiene como ventaja la obtención de grafeno de alta calidad, pero no se controla la cantidad de capas que tiene la lámina y es un proceso a alta temperatura [22].

Deposición química de vapor (chemical vapor deposition, CVD).

La deposición química de vapor consiste en la descomposición de un gas de hidrocarburo que se pone en contacto con una superficie metálica, esto se lleva a cabo a altas temperaturas. Al descomponerse el gas de hidrocarburo, el carbono se deposita en la superficie metálica, obteniéndose grafeno. El mecanismo de crecimiento del grafeno en los sustratos con mediana o alta solubilidad de carbón (> 0.1 porcentaje atómico) como cobalto y níquel es a través de la difusión del carbono en la película delgada de metal a la temperatura de crecimiento y la subsecuente precipitación de carbono en el enfriamiento. El sustrato de Ni es colocado en una cámara de CVD a vacío (10^{-3} Torr) y una temperatura por debajo de 1000 °C con un gas de hidrocarburo diluido. El proceso de deposición comienza con la incorporación de una cantidad limitada de átomos de carbono en el sustrato. El enfriamiento rápido del sustrato causa que los átomos de carbono incorporados se difundan en la superficie del sustrato de níquel y así las capas de grafeno son formadas.

En contraste, el crecimiento de grafeno en sustratos de baja solubilidad del carbono (<0.001 % atómico) como el cobre, principalmente ocurre en la superficie a través de 4 procesos:

1. Descomposición catalítica de metano en el cobre para formar C_xH_y y exposición de Cu a metano e hidrógeno. En este proceso la superficie de Cu puede estar poco saturada, saturada o sobresaturada con las especies C_xH_y, dependiendo de la temperatura, presión del metano y presión parcial del hidrógeno.
2. Formación de núcleos como resultado de la super saturación de C_xH_y.
3. Crecimiento de los núcleos para formar islas de grafeno en la superficie saturada o sobresaturada con las especies C_xH_y.
4. Superficie de Cu cubierta completamente por grafeno bajo cierta temperatura, velocidad de flujo de metano y presión parcial del metano.

Las ventajas de este método es que se obtienen grandes cantidades de grafeno. Las desventaja es la fuerte interacción grafeno-metal, la cual limita el tamaño y altera el estudio de la conductividad del grafeno, por lo que debe ser transferido de la superficie metálica a una superficie aislante. Este procedimiento es caro [18].

Método químico

La conversión química del grafito en óxido de grafeno es una ruta viable para obtener grafeno en cantidades considerables. El proceso general de síntesis de grafeno por método químico es mostrado en la figura 2.8 [20].

El óxido de grafito usualmente es sintetizado a partir de la oxidación del grafito utilizando oxidantes como ácido sulfúrico concentrado, ácido nítrico y permanganato de potasio. Comparado con el grafito puro, el óxido de grafito está altamente oxigenado, teniendo grupos hidroxilo, epoxi, carbonilo y carboxilo. Por lo tanto, el óxido de grafito es altamente hidrofílico y puede ser exfoliado en agua, produciendo una dispersión estable (la cual consiste en mayor medida en láminas de grafeno de una capa óxido de grafeno).

Aunque el óxido de grafito y el óxido de grafeno poseen los mismos grupos funcionales en su superficie, su estructura es diferente.

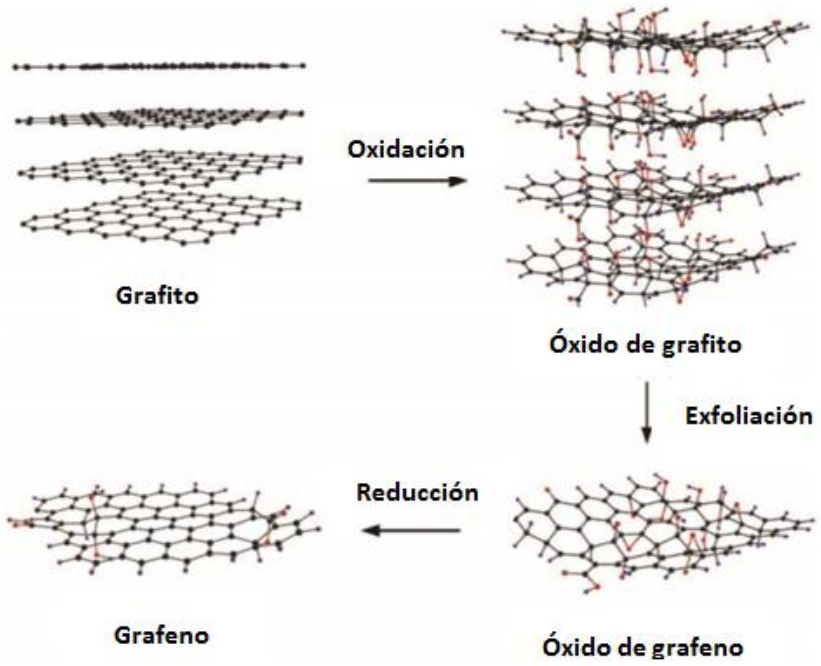


Figura 2.8. Síntesis de grafeno por método químico.

El óxido de grafeno es un material de monocapa producido por la exfoliación del óxido de grafito. Una solución de óxido de grafeno suficientemente diluida preparada por ultrasonido es homogénea y estable. La lámina de grafito es atómicamente plana con una distancia entre láminas alrededor de 0.34 nm, las láminas del óxido de grafeno poseen una mayor distancia entre láminas, debido al desplazamiento hacia arriba y abajo de los átomos de carbono con hibridación sp3 con respecto al plano y la presencia de enlaces covalentes con los átomos de oxígeno [18].

La reducción química de las láminas de óxido de grafeno ha sido realizada con diversos agentes reductores como hidracina monohidratada, sodio borohidratado, e hidroquinona. Entre los agentes reductores mencionados anteriormente la más utilizada ha sido la hidracina monohidratada, principalmente por su fuerte actividad reductora y su estabilidad en medio acuoso. En la reducción con hidracina, la mayor parte de los grupos funcionales que contienen oxígeno en el óxido de grafeno son eliminados. Como resultado, el óxido de grafeno reducido es precipitado del medio de reacción porque los dominios de grafito recuperados incrementan su hidrofobocidad.

Por otro lado, el uso de hidracina tiene desventajas. Es un compuesto corrosivo y altamente flamable. Presenta un riesgo potencial para la salud de las personas o el medio ambiente. Además sus trazas residuales pueden disminuir fuertemente el rendimiento del óxido de grafeno reducido.

Las ventajas de este método son: 1) se realiza a bajas temperaturas (comparado con otros métodos de obtención) y 2) la materia prima (grafito) es barata. Las desventajas son: 1) defectos en el grafeno que se obtiene, lo cual disminuye sus propiedades [18,22].

2.4.5. Compositos con grafeno.

La mayoría de los compositos con grafeno tienen dos componentes. Usualmente el segundo componente de los compositos son polímeros, compuestos orgánicos pequeños, metales, compuestos de metales o rellenos nanométricos de carbono (nanotubos de carbono o fureleno). Aunque hay una gran variedad de segundos componentes, la arquitectura de los compositos puede ser clasificada en tres tipos, los cuales son ilustrados en la figura 2.9.

En los compositos del tipo I, las láminas de grafeno forman una fase continua y actúan como sustrato para soportar el segundo componente, los cuales se adhieren a las láminas de grafeno como nanopartículas. Los segundos componentes usualmente son nanoestructuras inorgánicas, tales como metal o nanopartículas de compuestos metálicos, y nanotubos de carbono.

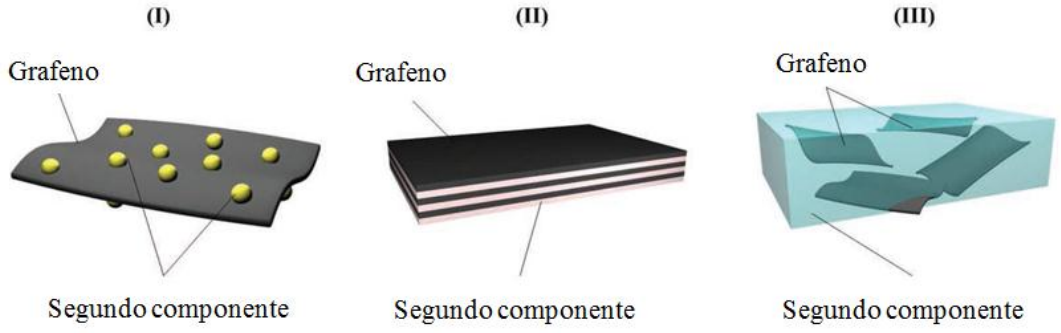


Figura 2.9. Tipos de compositos que contienen grafeno.

En los compositos de tipo III, las láminas de grafeno actúan como rellenos nanométricos, siendo distribuidos en la matriz continua del segundo componente. La matriz continua usualmente es un polímero. En general, el contenido de grafeno en el composito tipo III es relativamente bajo (<10 % en peso).

Las arquitecturas de los compositos tipo II están entre aquellas del tipo I y las del tipo III. En estos compositos, tanto el grafeno como el segundo componente son fases continuas.

Los compositos de tipo I comúnmente son sintetizados para catálisis, u otras aplicaciones usando sus superficies o interfaces, tales como adsorción y detección. Esto ocurre principalmente porque estos materiales tienen área específica grande debido a las láminas de grafeno, así como varios sitios activos aportados por las nanopartículas.

Los compositos de tipo II tienen grandes áreas, las cuales son propicias para reacciones químicas o electroquímicas, generación de carga y separación. En consecuencia, estos compositos tienen aplicaciones en almacenamiento o conversión de energía.

En los compositos de tipo III, lo que se espera es obtener buenas propiedades mecánicas y alta conductividad eléctrica. Las láminas de grafeno pueden mejorar las propiedades mecánicas, eléctricas y térmicas de los compositos [20].

2.4.5.1 Preparación de compositos con grafeno.

Han sido desarrollados una variedad de métodos para preparar compositos con grafeno, los cuales pueden ser clasificados en 3 estrategias generales de acuerdo al proceso de sintetizar el grafeno: estrategia de *pre-grafenización;* estrategia de *post-grafenización* y; estrategia de *sin-grafenización*. Las tres estrategias generales de preparación de compositos con grafeno son representadas en la figura 2.10 [20].

En la estrategia de pre-grafenización el óxido de grafeno reducido es sintetizado antes de que el segundo componente sea agregado; así, la incorporación del segundo componente es el procedimiento clave para preparar el composito.

Sin embargo, el grafeno puro usualmente tiene poca solubilidad en solventes polares y no polares. Por lo tanto, debe tenerse especial cuidado en el proceso de adición del segundo componente para evitar aglomeración de las láminas del grafeno.

Usualmente, la modificación química es una técnica efectiva para incrementar el procesamiento efectivo del grafeno así como la compatibilidad en el composito. La principal ventaja de la estrategia de pre-grafenización es que la estructura y propiedades del grafeno puede ser afinada.

En la estrategia de post-grafenización es preparada una mezcla de un precursor del grafeno (usualmente óxido de grafeno) y el segundo componente es preparado en el primer paso, y después el precursor es convertido en grafeno. El proceso de conversión química puede llevarse a cabo en solución o en estado sólido. En solución, el segundo componente del composito posiblemente actúa como estabilizador. Sin embargo, en una matriz sólida, las condiciones experimentales necesitan ser optimizadas para garantizar una grafenización eficiente y control efectivo en la estructura del producto final. En la estrategia de sin-grafenización, el grafeno y el segundo componente son sintetizados simultáneamente.

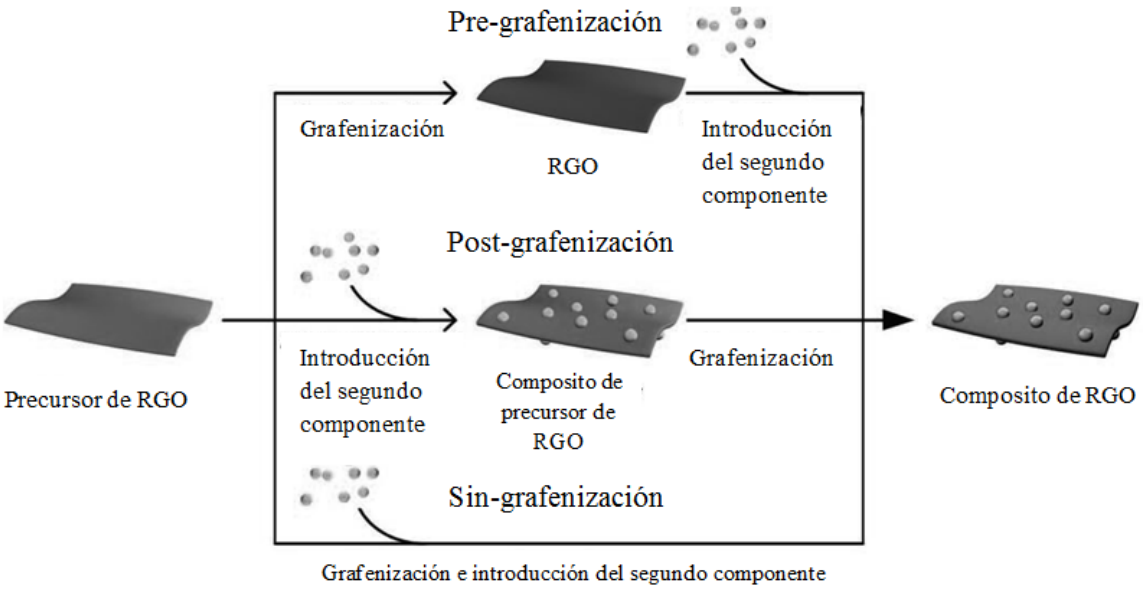


Figura 2.10. Estrategias generales de preparación de compositos con óxido de grafeno reducido.

Han sido aplicados dos métodos para introducir el segundo componente en un composito con grafeno: mezclado y síntesis in situ. Mezclado incluye mezclado en solución y mezclado en fundido, este último es utilizado para preparar compositos de polímero/grafeno. Este método permite controlar la estructura del segundo componente, porque el segundo componente puede ser diseñado y sintetizado sin la influencia del grafeno o su precursor.

La síntesis in situ implica preparar el segundo componente en el sistema con grafeno. Por lo tanto, aunque la síntesis in situ es un procedimiento más conveniente, el control en la estructura y contenido del segundo componente es más complicado [20].

2.5. Surfactantes.

Los surfactantes o modificadores de superficie pueden tener un profundo efecto en las propiedades del composito. Algunas de las propiedades que pueden ser afectadas son:

- La rigidez.
- Fuerza tensil
- Resistencia a la abrasión
- Eléctricas
- Térmicas

Muchos modificadores también pueden mejorar la estabilidad, especialmente en condiciones ambientales adversas y esto, al igual que su efecto en las propiedades mencionadas anteriormente, son la razón clave para su uso.

Los modificadores de superficie se pueden clasificar en dos clases: acoplante y no acoplante. Estos son mostrados en la figura 2.11. Los modificadores de tipo no acoplante presentan una fuerte interacción con la superficie del relleno, pero, aunque es compatible con la matriz polimérica, no tiene enlace fuerte a ella. Los ácidos grasos son ejemplos típicos de esta clase de modificador.

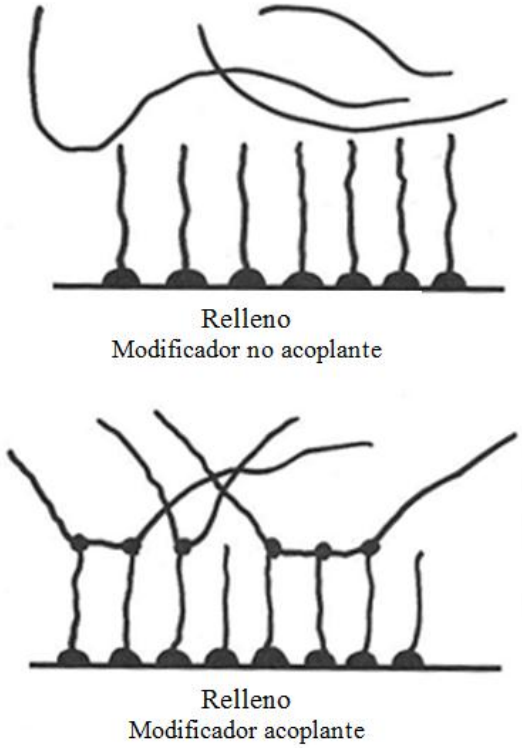


Figura 2.11. Los dos principales tipos de modificador de superficie.

El modificador acoplante presenta una fuerte interacción con la superficie del relleno y con la matriz polimérica. Polímeros funcionalizados son ejemplos de esta clase.

Los modificadores no acoplantes son ampliamente usados, ya que generalmente son de bajo costo. Los ácidos grasos saturados son los materiales principalmente utilizados para este propósito. El grupo de ácido carboxílico es capaz de formar una fuerte unión a la superficie de muchos rellenos, mientras la parte hidrocarbonada provee compatibilidad con muchos polímeros orgánicos. Las propiedades mecánicas de los polímeros generalmente aumentan por el mejoramiento en la dispersión de los rellenos [23].

2.6. Técnicas de caracterización.

2.6.1. Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR).

Casi todos los compuestos que tienen enlaces covalentes, sean orgánicos o inorgánicos, absorben varias frecuencias de radiación en la región infrarroja del espectro electromagnético.

Para propósitos químicos, el interés se centra en la porción vibracional de la región infrarroja. Ésta incluye radiación con longitudes de onda (λ) entre 2.5 μm y 25 μm (1 μm = 10^{-6}m). Aunque la unidad técnicamente correcta para la longitud de onda en la región infrarroja del espectro es el micrómetro (μm), también se usa la micra (μ) [24]. La figura 2.12 muestra la región infrarroja en el espectro electromagnético [25].

La longitud de onda (λ) es inversamente proporcional a la frecuencia (v) y está gobernada por la relación $v = c/\lambda$, donde c = a la velocidad de la luz. La energía es directamente proporcional a la frecuencia: $E = hv$, donde h = constante de Planck.

Muchos químicos se refieren a la radiación en la región vibracional del infrarrojo del espectro electromagnético en términos de una unidad llamada número de onda ($\bar{v}$), en lugar de la longitud de onda (μ o μm). Números de onda son expresados como centímetros recíprocos (cm^{-1}). En términos de números de onda, el rango del infrarrojo medio se encuentra de 4000 a 400 cm^{-1}.

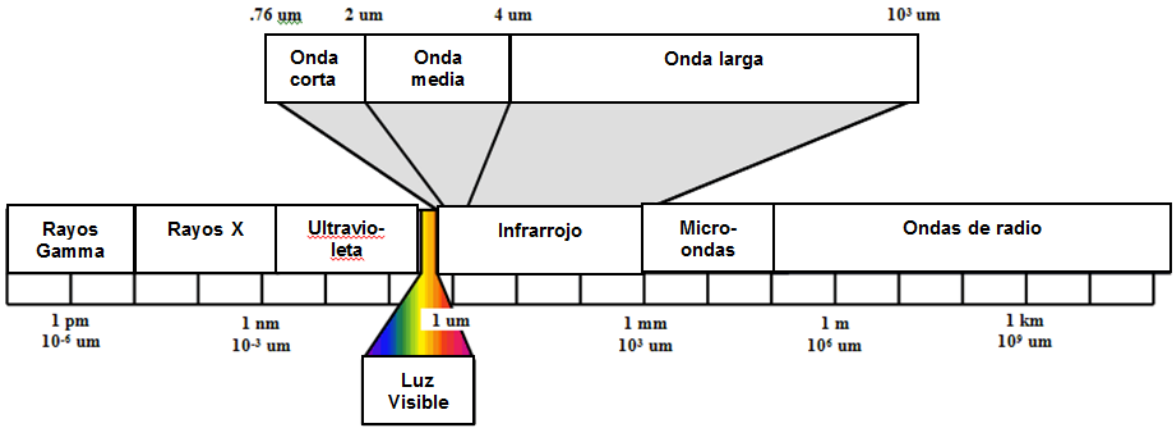


Figura 2.12. La región infrarroja en el espectro electromagnético.

Al igual que en otros tipos de absorción de energía, las moléculas son excitadas a un estado de mayor energía cuando absorben radiación infrarroja. Una molécula absorbe solo frecuencias selectas de radiación infrarroja. La absorción de radiación infrarroja corresponde a cambios de energía del orden de 8 a 40 kJ/mol. La radiación en este rango de energía corresponde al rango que abarca las frecuencias vibracionales de estiramiento y flexión de los enlaces en la mayoría de las moléculas covalentes.

En el proceso de absorción, aquellas frecuencias de radiación infrarroja que coinciden con las frecuencias vibracionales naturales de la molécula en cuestión son absorbidas, y la energía absorbida sirve para incrementar la amplitud de los movimientos vibracionales de los enlaces de las moléculas.

Sin embargo, no todos los enlaces en una molécula son capaces de absorber energía infrarroja, incluso si la frecuencia de la radiación coincide exactamente con la frecuencia del movimiento vibracional de enlace de la molécula. Sólo aquellos enlaces que tengan un momento dipolar que cambie como una función del tiempo son capaces de absorber radiación infrarroja. Los enlaces simétricos, como los del H_2 y Cl_2 no absorben radiación infrarroja.

La espectroscopia infrarroja tiene varios usos. Se obtiene el patrón de absorción infrarroja (espectro infrarrojo) de una sustancia y se compara con espectros infrarrojos que ya se han obtenido. Cuando dos moléculas tienen el mismo espectro infrarrojo, es casi seguro que se trata de la misma sustancia. Otro uso del espectro infrarrojo es determinar información estructural acerca de una molécula. La figura 2.13 muestra cómo están distribuidos los diferentes enlaces en la región vibracional del infrarrojo [24].

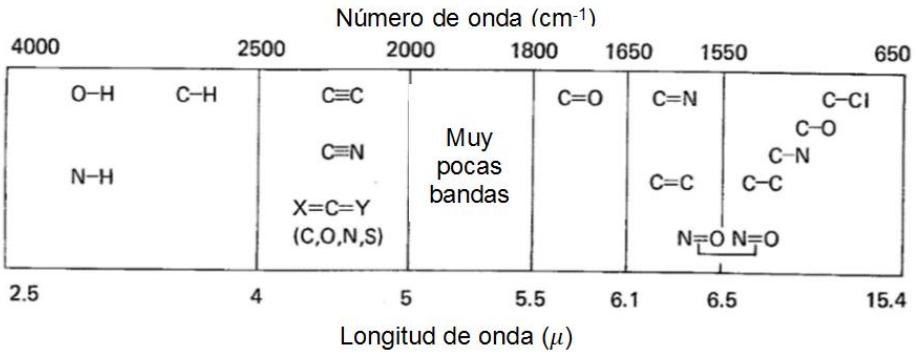


Figura 2.13. Regiones aproximadas de varios tipos de enlaces (vibraciones de estiramiento).

Las absorciones de cada tipo de enlace (N-H, C-H, O-H, C=O, C-O, C-C, C=C, C≡C, C≡N, etc.) normalmente se encuentran sólo en ciertas porciones pequeñas de la región vibracional infrarroja. Una pequeña región de absorción puede ser definida por cada tipo de enlace.

El espectro de absorción de una sustancia se obtiene con un instrumento llamado espectrómetro de infrarrojo o un espectrofotómetro. En el laboratorio de orgánica es común el uso de dos tipos de espectrómetros de infrarrojo: el instrumento dispersivo y el de transformada de Fourier (FT). Con ambos es posible determinar el espectro de las sustancias en el rango de 4000 a 400 cm-1. Aunque los dos proveen casi el mismo espectro para una misma sustancia, el espectrómetro infrarrojo FT lo hace mucho más rápido que los instrumentos dispersivos.

El espectrómetro infrarrojo dispersivo produce un rayo de radiación infrarroja y por medio de espejos, lo divide en dos rayos paralelos de radiación con la misma intensidad. Un rayo incide sobre la muestra, mientras que el otro es utilizado como referencia. Después los rayos pasan a través del monocromador, el cual los dispersa en un espectro continuo de frecuencias de luz infrarroja. El monocromador consiste en un sector que gira rápidamente que deja pasar los dos rayos alternativamente hacia una rejilla de difracción (un prisma en instrumentos más viejos). La rotación lenta de la rejilla de difracción varía la frecuencia o la longitud de onda de la radiación que llega al detector termocople. El detector determina la proporción entre las intensidades de los rayos de la referencia y la muestra. De esta manera el detector determina cuales frecuencias han sido absorbidas por la muestra y cuales frecuencias pasan través de la muestra. Después la señal del detector es amplificada, la grabadora dibuja en una gráfica el espectro resultante de la muestra. Es importante tener en cuenta que el espectro es grabado como la frecuencia de la radiación infrarroja cambia por rotación de la rejilla de difracción. Se dice que los instrumentos dispersivos graban el espectro en el dominio de la frecuencia [24].

Los espectrómetros infrarrojos de transformada de Fourier (FTIR) operan con un principio diferente. El diseño de la ruta óptica produce un patrón llamado interferograma.

El interferograma es una gráfica de intensidad vs tiempo (un espectro en el dominio del tiempo). Una operación matemática conocida como transformada de Fourier (FT) puede separar las frecuencias de absorción individuales del interferograma, produciendo un espectro virtualmente idéntico al obtenido con un espectrómetro dispersivo.

La ventaja de un FTIR es que obtiene el interferograma en menos de un segundo. Es posible reunir docenas de interferogramas de la misma muestra y acumularlas en la memoria de una computadora El esquema de un espectrofotómetro de transformada de Fourier es mostrado en la figura 2.14 [26].

Los instrumentos FTIR con interfaz de computadora operan en modo de un solo haz. Para obtener el espectro de una sustancia, primero se obtiene un interferograma del blanco. El interferograma es sometido a la transformada de Fourier. Después coloca la muestra y obtiene el espectro resultante de la transformada de Fourier del interferograma.

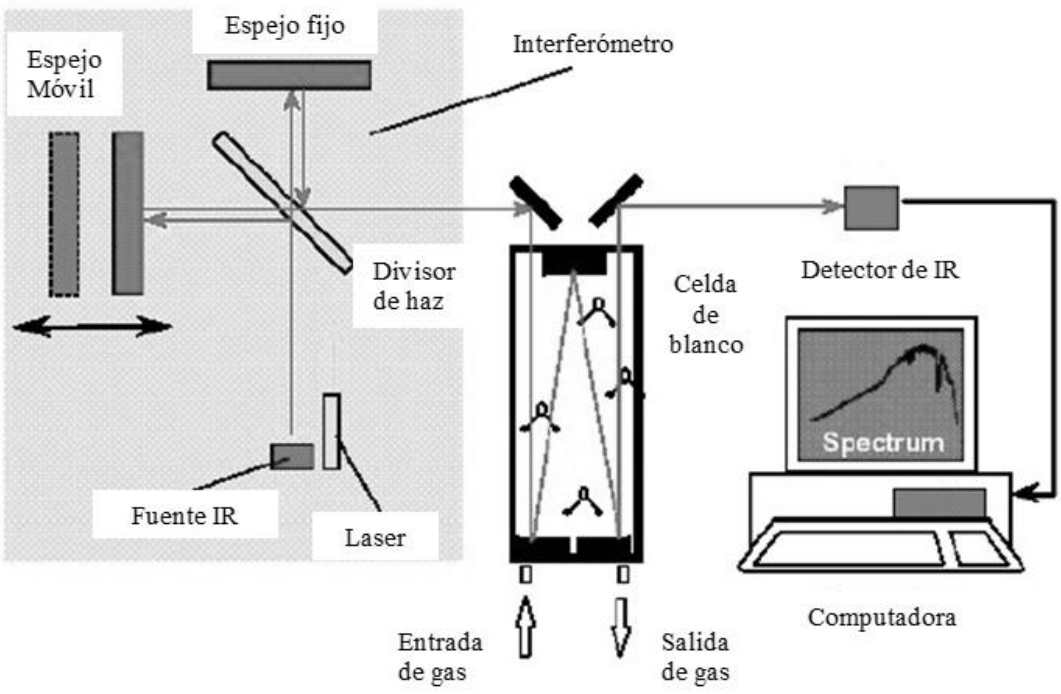


Figura 2.14. Diagrama de un espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier.

2.6.2. Difracción de rayos x (DRX).

La difracción de rayos x es una técnica no destructiva para determinar los defectos estructurales en cristales.

Los rayos x con energías entre 100 eV a 10 MeV son clasificadas como ondas electromagnéticas, las cuales solo difieren de las ondas de radio, luz y rayos gamma en la longitud de onda y energía. Los rayos x muestran naturaleza ondulatoria en el rango de longitud de onda de 10 a 10^{-3} nm.

El principal objetivo de la difracción de rayos x es conocer la condición particular en la cual los rayos x dispersados por los átomos y los rayos incidentes están completamente en fase (dos ondas estás completamente en fase si la diferencia de la longitud de su camino es cero o es un múltiplo entero de la longitud de onda de uno de ellos) y se refuerzan el uno al otro para producir un haz de difracción detectable.

En otras palabras, tenemos que encontrar la relación común en la que las diferencias entre las longitudes del camino de los rayos x dispersos por cristales, y las longitudes del camino de los rayos x incidentes, sea un múltiplo de la longitud de onda λ. El método más importante y más usado es dado por la ley de Bragg.

Si los rayos x incidentes de longitud de onda λ chocan con un cristal donde todos los átomos están colocados en una arreglo periódico regular con espaciamiento interplanar d', un rayo de difracción de intensidad suficiente sólo es detectado cuando la "ley de Bragg" es satisfecha:

$$2d' \sin\theta = n\lambda \qquad \text{Ecuación 1}$$

Donde n es el orden de reflexión y es igual al número de longitudes de onda en la diferencia de camino entre los rayos x difractados por los planos de cristal adyacentes [27]. Este proceso es mostrado en la figura 2.15.

Para valores arreglados de λ y d', la difracción ocurre a muchos ángulos de incidencia, tales como θ_1, θ_2, θ_3, … los cuales corresponden a $n = 1, 2, 3,\ldots$

En la reflexión de primer orden ($n = 1$), la diferencia en el camino entre dos entre dos rayos x dispersados denotados por $1'$ y $2'$ en la figura 2.15, es una longitud de onda. La diferencia de camino entre los rayos x $1'$ y $3'$ son dos longitudes de onda, etc.

Los rayos x difractados por todos los átomos en todos los planos son considerados completamente en fase para producir el rayo x difractado con intensidad apreciable en una dirección particular, la cual satisfaga la ley de Bragg. La ecuación 1 puede ser reescrita como:

$$2d \sin\theta = \lambda \qquad \text{Ecuación 2}$$

Donde $d = d'/n$. Esta forma de la ley de Bragg es usada frecuentemente. La forma convencional de obtener el tamaño promedio de una partícula en polvo consiste en aplicar la ecuación de Scherrer [28]:

$$L_{hkl} = \frac{K\,\lambda}{\beta_{hkl}\,cos(\theta_{hkl})} \qquad \text{Ecuación 3}$$

Donde *h,k,l* son los índices de Miller, K es un factor de forma, λ es la longitud de onda del rayo de difracción, β_{hkl} es el ancho a la altura media del pico y θ_{hkl} es el ángulo del pico. Los valores del factor de forma son de 1.84 para el largo de la partícula y 0.9 para el ancho de la partícula.

Un difractómetro es un instrumento de precisión con dos ejes (1 y 2) de rotación independiente. El diseño básico de un difractómetro es ilustrado en la figura 2.16.

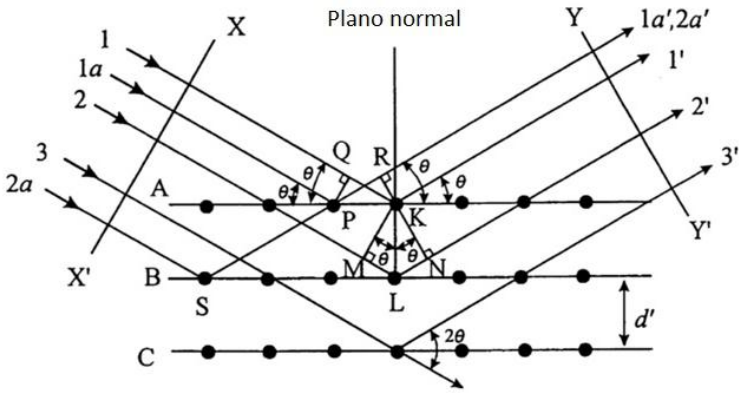


Figura 2.15. Diagrama esquemático de la difracción de rayos x en un cristal.

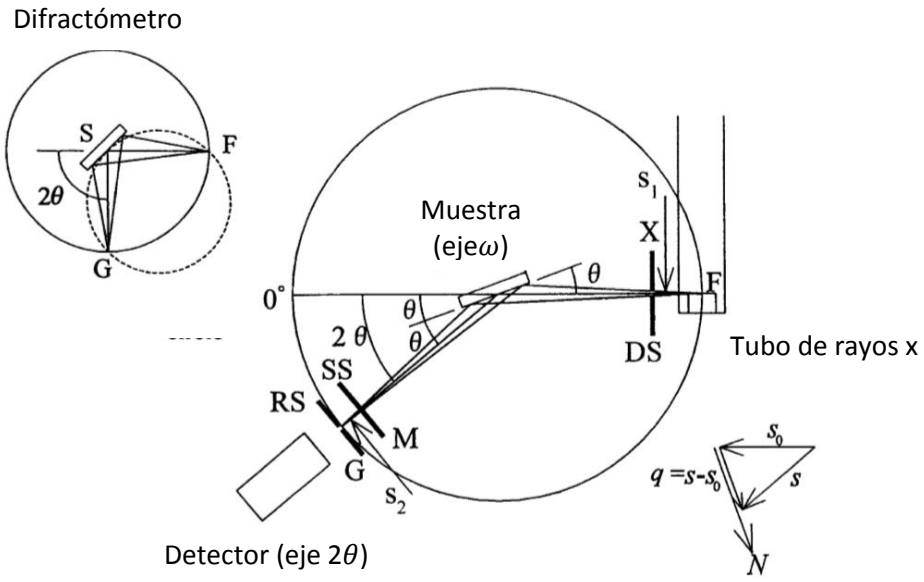


Figura 2.16. Esquema de un difractómetro de rayos x.

Este equipo permite obtener el valor de la intensidad de un rayo difractado de rayos x, como una función del ángulo, para así satisfacer la ley de Bragg bajo la condición de rayos x de longitud conocida. Tres componentes, fuente de rayos x (F), porta muestra (S), y detector (G), están en la circunferencia de un círculo, conocido como el círculo de enfocado [27].

2.6.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

Un microscopio de electrones utiliza un rayo de electrones para producir una imagen magnificada de la muestra. La longitud de onda λ_e depende de la velocidad del electrón, v, o el voltaje de aceleración, V, de la siguiente forma:

$$\lambda_e = \frac{h}{mv} = \frac{h}{\sqrt{2qmV}} = \frac{1.22}{\sqrt{V}}\ [nm] \qquad \text{Ecuación 4}$$

Los microscopios electrónicos de transmisión son, en principio, similares a los microscopios ópticos; ambos constan de una serie de lentes para magnificar la muestra.

La principal fortaleza del microscopio electrónico de transmisión reside en su extremadamente alta resolución, la cual alcanza hasta 0.08 nm. La razón de esta alta resolución puede ser encontrada en la ecuación de resolución $s = \frac{0.61\lambda}{NA}$. En la microscopía óptica la apertura numérica NA ≈ 1 y λ ≈ 500 nm, dando s ≈ 300 nm.

En la microscopía electrónica NA es aproximadamente 0.01. Para V = 100 kV, $\lambda_e \approx 0.004$ nm (ecuación 4) y la ecuación de resolución da s ≈ 0.25 nm. El esquema de un microscopio electrónico de transmisión es mostrado en la figura 2.17.

La microscopía electrónica de transmisión se utiliza frecuentemente para ver la imagen de materiales nanométricos a una resolución en escala atómica. Con esta técnica es posible ver la superficie y sus defectos. La preparación de la muestra ha sido el punto débil de la microscopía electrónica de transmisión, porque la muestra debe ser muy delgada.

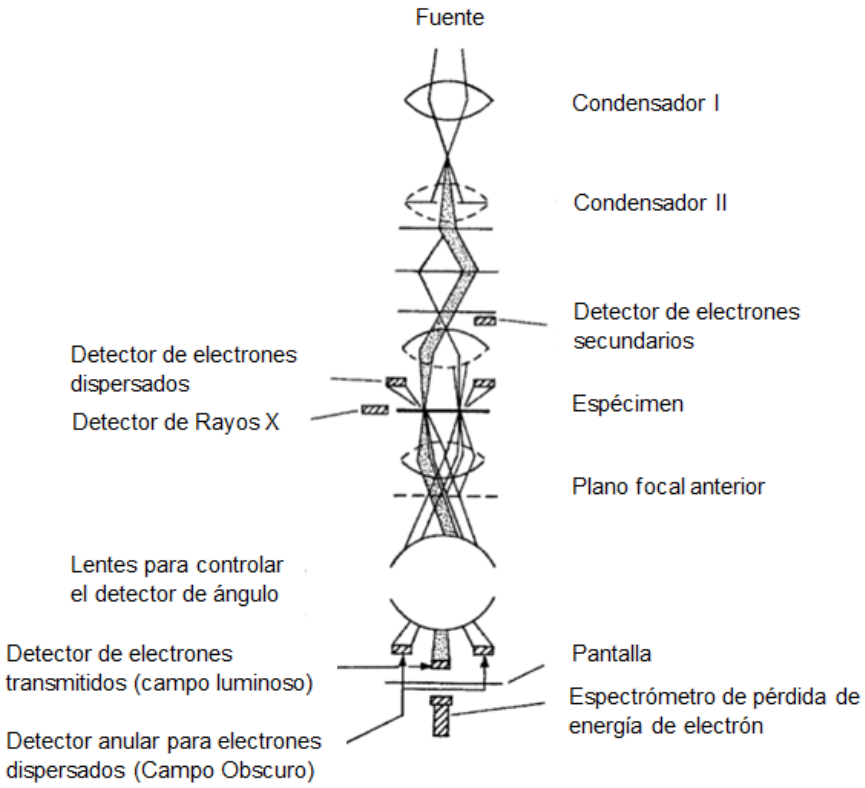


Figura 2.17. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión con sus componentes.

Los electrones son acelerados hasta altos voltajes desde un cañón de electrones (típicamente de 100 a 400 kV) y enfocados en la muestra por los espejos condensadores. La muestra es puesta sobre una pequeña rejilla de pocos milímetros de diámetro. El haz tiene un diámetro de algunos micrones. La muestra debe ser suficientemente delgada. El contraste de imagen depende de la dispersión y difracción de electrones en la muestra [29].

2.6.4. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos x (XPS).

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos x (también llamada espectroscopia de electrones para análisis químico, ESCA) es una técnica en la cual se registra la energía cinética de los electrones emitidos [30]. El espectro es, por tanto, una gráfica del número de electrones emitidos en función de la energía (o de la frecuencia o de la longitud de onda) de los electrones emitidos. La figura 2.18 muestra una representación esquemática del proceso físico implicado en la XPS, donde las tres líneas más bajas designadas por E_b, E_b' y E_b'', representan las energías de los electrones de las capas internas de un átomo.

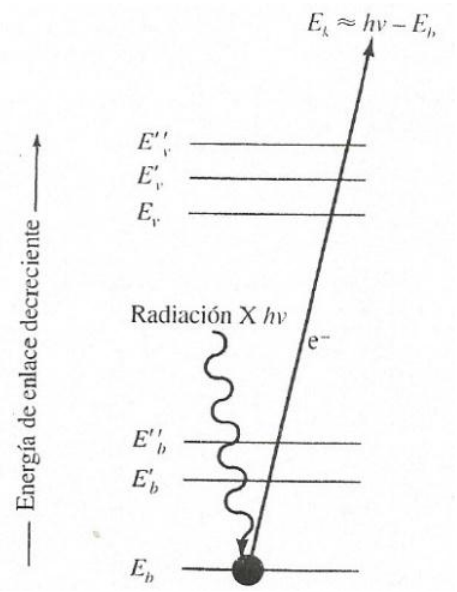


Figura 2.18. Esquema del proceso ESCA. El haz incidente está constituido por fotones de rayos X monoenergéticos. El haz emitido se compone de electrones.

Las tres líneas superiores representan algunos de los niveles de energía de los electrones de las capa más externas o de valencia. Uno de los fotones de un haz monocromático de rayos x de energía conocida $h\nu$ desplaza a un electrón e^- de un orbital de energía E_b. La reacción se puede representar por

$$A + h\nu \rightarrow A^{+^*} + e^- \qquad \text{Ecuación 5}$$

Donde A puede ser un átomo, una molécula o un ión y A^{+^*} es un ión electrónicamente excitado con una carga positiva más que A. La energía cinética del electrón emitido E_k se mide en un espectrofotómetro de electrones.

Los componentes de los espectrómetros de electrones son: fuente, dispositivo para contener la muestra, analizador (tiene la misma función de un monocromador), detector y un procesador de señal y un dispositivo de lectura. La figura 2.19 muestra una disposición típica de estos componentes. Los instrumentos de XPS relativamente sofisticados emplean un monocromador de cristal para dar rayos X que tienen anchuras de banda inferiores a 0.3 eV [30]. Los espectrómetros de electrones generalmente requieren sistemas de vacío elaborados para reducir la presión en todos los componentes entre 10^{-5} y 10^{-10} torr.

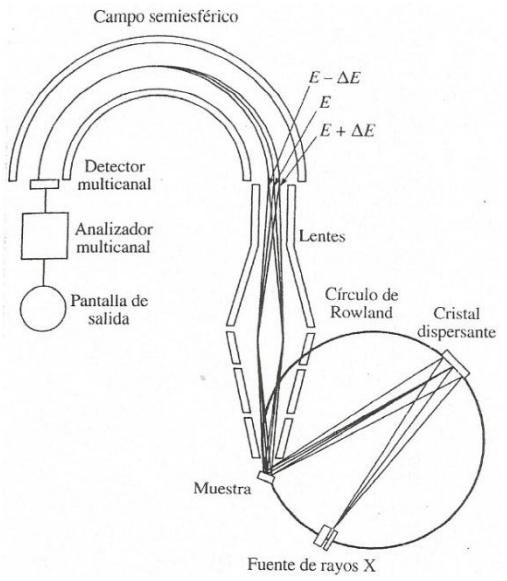


Figura 2.19. Principio de un instrumento moderno para ESCA que emplea una fuente monocromática de rayos X y un espectrómetro de campo semiesférico.

2.6.5. Análisis Termogravimétrico (TGA).

En un análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra (normalmente en forma lineal con el tiempo). La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica [30].

Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan de: una balanza analítica sensible, un horno, un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte (o algunas veces reactiva) y un microprocesador/microordenador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de datos. Además, existe la opción de añadir un sistema para cambiar el gas de purga en las aplicaciones en las que este gas debe cambiarse durante el experimento. El esquema del diseño de una termobalanza es mostrado en la figura 2.20.

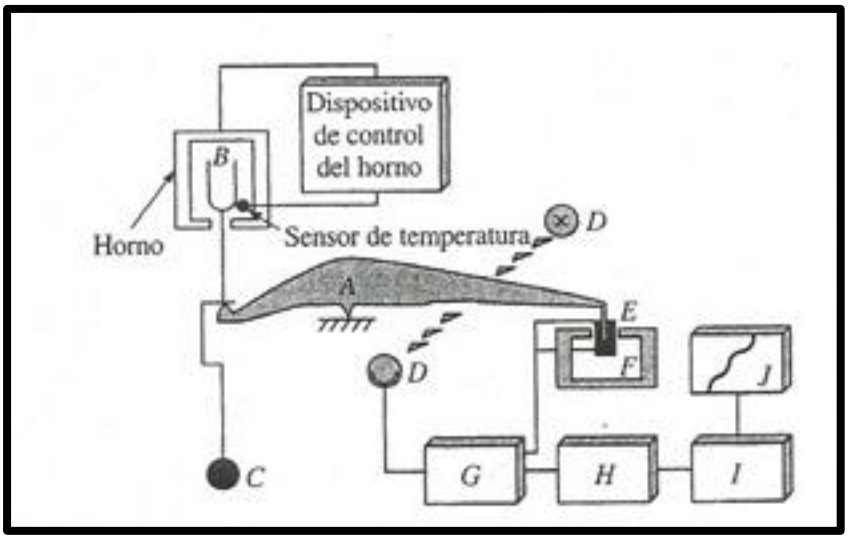


Figura 2.20. Componentes de una termobalanza: A, brazo; B, copa y soporte de la muestra; C, contrapeso; D, lámpara y fotodiodos; E, bobina; F, imán; G, control del amplificador; H, calculador de la tara; I, amplificador; J, registro.

Un cambio en la masa de la muestra provoca una desviación del brazo, que cierra el paso de la luz entre una lámpara y uno de los dos fotodiodos. El desequilibrio resultante en la corriente fotodiódica se amplifica y alimenta la bobina E, que está situada entre los polos de un imán permanente F.

El campo magnético generado por la corriente en la bobina devuelve al brazo a su posición original. La corriente amplificada del fotodiodo se recoge y transforma en información sobre la masa o pérdida de masa en el sistema de adquisición de datos [30].

En la mayoría de los casos los datos de masa frente a temperatura pueden representarse inmediatamente o almacenarse para una posterior manipulación o visualización

El intervalo de temperatura para la mayoría de los hornos para termogravimetría va desde la temperatura ambiente hasta 1,500 °C. Para evitar la transferencia de calor a la balanza es necesario aislar y refrigerar el exterior del horno. Normalmente se utiliza nitrógeno o argón para purgar el horno y evitar la oxidación de la muestra.

2.6.6. Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC).

La calorimetría de barrido diferencial es una técnica térmica en la que se miden las diferencias en la cantidad de calor aportado a una sustancia y a una referencia en función de la temperatura de la muestra cuando las dos están sometidas a un programa de temperatura controlado. Para obtener los datos en calorimetría de barrido diferencial se utilizan dos tipos de métodos.

En la *DSC de potencia compensada* la muestra y el material de referencia se calientan por calentadores separados aunque sus temperaturas se mantienen iguales mientras las temperaturas se aumentan (o disminuyen) linealmente. Un esquema de un calorímetro de potencia compensada es mostrado en la figura 2.21. En la *DSC de flujo de calor*, se mide la diferencia en cantidad de calor que fluye hacia la muestra y hacia la referencia cuando la temperatura de la muestra se aumenta (o disminuye) linealmente. Un esquema de una celda de DSC de flujo de calor es mostrado en la figura 2.22

A pesar de que los dos métodos proporcionan la misma información, la instrumentación de los dos es esencialmente diferente [30]. El calorímetro de potencia compensada tiene dos hornos independientes, uno para el calentamiento de la muestra y otro para el calentamiento de la referencia.

En los modelos comerciales basados en este diseño, los hornos son pequeños, y pesan alrededor de un gramo cada uno. Los hornos están empotrados en un amplio sumidero de calor de temperatura controlada. Sobre los hornos se encuentran los soportes de la muestra y de la referencia, los cuales tienen insertados termómetros de resistencia de platino para controlar continuamente la temperatura de los dos materiales.

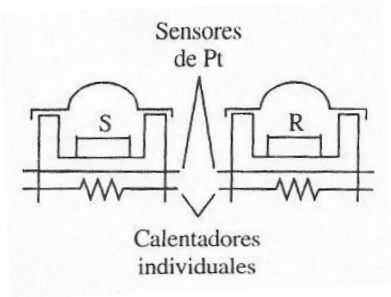


Figura 2.21. Esquema de un soporte de muestra y de los hornos de un DSC, S = muestra y R = referencia.

.

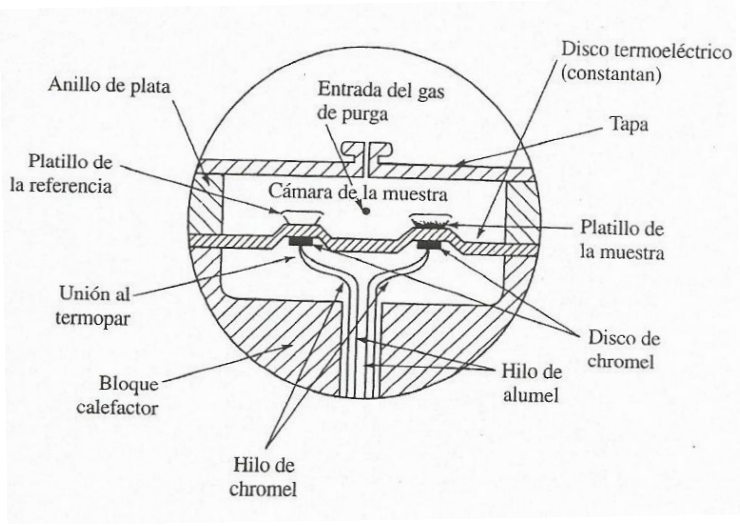


Figura 2.22. Esquema de una celda de DSC de flujo de calor.

En el DSC de flujo de calor, el calor fluye tanto hacia la muestra como hacia el material de referencia a través de un disco que es calentado eléctricamente. Los platillos pequeños de aluminio para la muestra y la referencia se colocan sobre plataformas elevadas. El calor se transfiere a través de los discos hacia la muestra y la referencia a través de los dos platillos [30]. Con la información obtenida en el análisis de DSC es posible determinar el porcentaje de cristalinidad (X_c) de las muestras por medio de la siguiente ecuación [31]:

$$X_c = \left(\frac{\Delta H_m}{(1-f_G)\times\Delta H_0}\right) \times 100 \qquad \text{Ecuación 6}$$

Donde ΔH_m: cambio en la entalpía de fusión de los compositos; ΔH_0: cambio de la entalpía de fusión para el polipropileno 100% cristalino (ΔH_0 = 209 J/g); f_G: fracción en peso del relleno en la matriz polimérica.

2.6.7. Análisis dinámico-mecánico (DMA).

El análisis dinámico mecánico, conocido como DMA, es una técnica en la cual se aplica una fuerza oscilatoria a una muestra y se analiza la respuesta del material a dicha fuerza. El diagrama de un equipo de DMA es mostrado en la figura 2.23.

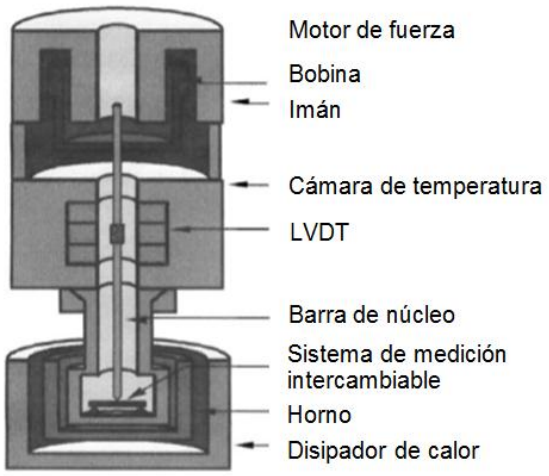


Figura 2.23. Componentes de un equipo DMA.

La fuerza aplicada es llamada esfuerzo. Cuando es aplicado un esfuerzo sobre un material, éste mostrará una deformación. Los datos de este proceso de esfuerzo-deformación se obtienen de pruebas tensiles a una temperature fija. El modulo medido en DMA no es el mismo que el modulo de Young de las clásicas curvas esfuerzo-deformación.

En DMA un módulo elástico y un módulo de pérdida son calculados a partir de la respuesta del material. Éstos diferentes módulos permiten una mayor caracterización del material, por que se puede examinar la habilidad del material para regresar o almacenar energía (módulo elástico), su habilidad para disipar energía (módulo de pérdida) y el cociente de éstos efectos (tan delta) [32]. El funcionamiento del equipo de DMA es el siguiente: El equipo aplica una fuerza oscilatoria, causando un esfuerzo sinusoidal en la muestra, lo que genera una deformación sinusoidal Midiendo la amplitud de la deformación en el pico de la onda sinusoidal y el retraso entre las ondas de esfuerzo y deformación, puede calcularse el módulo.

2.6.8. Ensayo de tracción.

Normalmente se deforma una probeta hasta la rotura, con una carga de tracción que aumenta gradualmente y que es aplicada uniaxialmente a lo largo del eje de la probeta. El esquema de una máquina de ensayo de tracción típico es mostrado en la figura 2.24 [6].

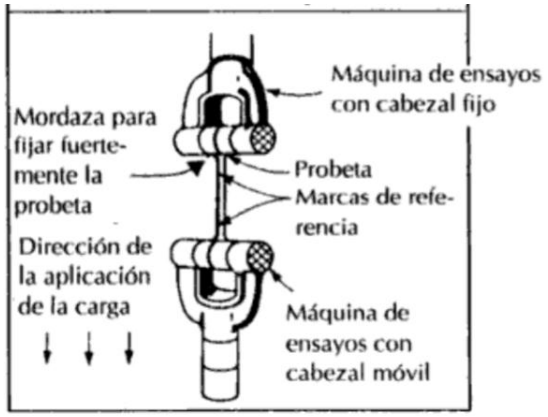


Figura 2.24. Esquema de una máquina de ensayo de tracción típico.

La probeta se monta con sus extremos en las mordazas de la máquina de ensayos. La máquina de ensayo se diseña para alargar la probeta a una velocidad constante, y para medir continua y simultáneamente la carga aplicada y el alargamiento resultante. El ensayo dura varios minutos y es destructivo. La carga-deformación depende del tamaño de la probeta. Para minimizar los factores geométricos, la carga y la deformación son normalizadas. La tensión nominal (σ) es:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \qquad \text{Ecuación 7}$$

Donde F es la carga instantánea aplicada perpendicularmente a la sección de la probeta, en newtons (N) o libras fuerza (lb_f), y A_0 es el área de la sección original antes de aplicar la carga, en metro cuadrado (m^2) o pulgada cuadrada (in^2). Las unidades de la tensión nominal son megapascales (MPa) o libras fuerza por pulgada cuadrada (psi). La deformación nominal (ϵ) se define como:

$$\epsilon = \frac{l_i - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0} \qquad \text{Ecuación 8}$$

Donde l_0 es la longitud original antes de aplicar la carga, y l_i es la longitud instantánea [8].

2.6.9. Ensayo de impacto Izod.

Los ensayos Charpy e Izod son ensayos normalizados utilizados para medir la energía de impacto. En ambas técnicas, la probeta tiene forma de barra de sección cuadrada, en la cual se mecaniza una entalla en forma de V. La carga es aplicada en forma de un golpe con un martillo en forma de péndulo que se deja caer desde una posición fija preestablecida a una altura h.

Al dejar caer el péndulo, el borde de una cuchilla montada en el borde del péndulo golpea y fractura la probeta a lo largo de la entalla. El péndulo continua su oscilación, llegando hasta una altura máxima h', la cual es menor que h.

El esquema de un equipo de ensayo Izod es mostrado en la figura 2.25. La pérdida de energía, calculada a partir de la diferencia entre h y h′, es una medida de la energía absorbida en el impacto. La diferencia fundamental entre las técnicas Charpy e Izod es la manera en que se coloca la probeta [8].

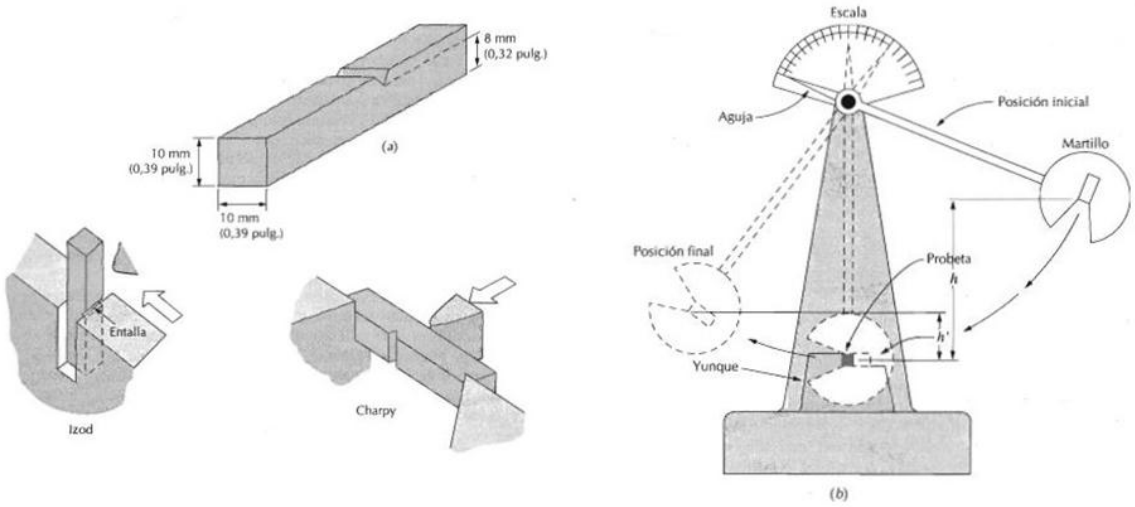


Figura 2.25. (a) Probetas utilizadas en los ensayos Charpy e Izod. (b) Dibujo esquemático de un aparato de ensayos de impacto.

3. Metodología

3.1 Materiales

Se utilizaron los siguientes reactivos:

- ✓ Grafito marca Aldrich (#282863).
- ✓ Ácido sulfúrico (98-99%) marca Fermont (CAS: 7664-93-9, presentación: 01605).
- ✓ Permanganato de potasio (ACS) marca Fermont (CAS: 7722-64-7, presentación: 55841).
- ✓ Peróxido de hidrógeno (30% purificado) marca Fermont.
- ✓ Agua desionizada.
- ✓ Polipropileno PROFAX XH1760.
- ✓ Ácido estéarico marca Sigma-Aldrich.
- ✓ Grafeno comercial (>97%) marca Cheap Tubes (CAS# 7782-42-5)

El grafito es el alótropo del carbono más estable en condiciones estándar, es el único conductor de electricidad no metálico. El grafito sintético puede ser preparado por el calentamiento de un precursor carbonoso en atmósfera inerte. El grafito en polvo es usado como aditivo para alterar la conductividad eléctrica de elastómeros. Las propiedades del grafito son mostradas en la figura 3.1 [33].

El ácido sulfúrico es la sustancia más importante de la industria química mundial; es un líquido incoloro y viscoso. El ácido sulfúrico que se utiliza en el laboratorio es 98% de H_2SO4 en masa. La fuerza del ácido sulfúrico como agente oxidante se acentúa mucho cuando está caliente y concentrado [34].

Propiedad	Especificación
Apariencia (Color)	Gris obscuro a negro
Apariencia (Forma)	Polvo
Tamaño	≤ 20.0 micron

Figura 3.1. Propiedades del grafito Aldrich #282863.

El permanganato de potasio es uno de los compuestos de manganeso más importantes. Es sólido a temperatura ambiente, sus cristales son de color púrpura obscuro. Es soluble en agua formando soluciones desde rosadas hasta púrpura oscuro dependiendo de la concentración. Es estable en condiciones ordinarias de uso y almacenamiento. Es un oxidante fuerte y en contacto con otros materiales puede causar fuego con formación de vapores metálicos tóxicos. El permanganato de potasio no es combustible, pero es un oxidante fuerte y su calor de reacción con agentes reductores o combustibles puede provocar ignición. Es corrosivo y causa quemaduras al contacto [35].

El polipropileno utilizado fue el polipropileno PROFAX XH1760, de la compañía Indelpro. Es un homopolímero particularmente apropiado para la extrusión a alta velocidad. Es usado en película biorientada para aplicaciones generales, película para cintas, película cigarrera. Las propiedades del polipropileno PROFAX XH1760 son mostradas en la figura 3.2 [36].

El ácido estéarico es un ácido graso saturado de 18 átomos de carbono presente en aceites y grasas animales y vegetales. A temperatura ambiente es un sólido parecido a la cera; su fórmula química es CH3(CH2)16COOH. Su nombre IUPAC es ácido octadecanoico, su molécula es mostrada en la figura 3.3 [37]. Por el tamaño de la cadena, es una sustancia hidrofóbica. Presenta un punto de fusión y ebullición de 69 °C y 383 °C respectivamente.

XH1760: PELICULA BIORENTADA Y MONO-ORIENTADA; APROPIADO PARA CONTACTO CON ALIMENTOS.

PROPIEDADES TIPICAS (a)	VALOR TIPICO	METODO ASTM (b)
- Indice de fluidez (MFR), dg/min	3.0	D1238 (c)
- Resistencia a la tensión en el punto de cedencia, MPa ((psi)	35.5 (5147)	D638
- Resistencia al impacto Izod con muesca a 23° C, J/m (ft-lb/in)	46 (0.90)	D256A
- Alargamiento en el punto de cedencia, %	10	D638
- Módulo de flexión, MPa (psi)	1550 (224,750)	D790
- Densidad, g/cm^3	0.9	D792A
- Temperatura de deflexión a 0.46 N/mm^2 (66 psi), °C (°F)	93 (199.4)	D648

(a) Los valores mostrados aquí son promedios y no deberán ser interpretados como especificación.
(b) Los Métodos de prueba ASTM son los últimos editados por la sociedad.
(c) Medida a 230°C bajo una carga de 2.160 kg.

Con excepción de lo descrito aquí, INDELPRO, S.A. de C.V. no da garantías adicionales expresas o implícitas, como por ejemplo, garantías de comercialización o de aplicaciones específicas en el uso de este material. La solución a cualquier reclamación con respecto al material, es la reposición del mismo y en ningún caso INDELPRO, S.A. de C.V. será responsable de daños incidentales o consecuenciales. El uso del producto indica la aceptación de lo anteriormente mencionado.

Figura 3.2. Propiedades del polipropileno PROFAX XH1760.

El ácido esteárico se obtiene tratando la grasa animal con agua a una alta presión y temperatura, y mediante la hidrogenación de los aceites vegetales. Es muy usado en la fabricación de velas, jabones y cosméticos [38].

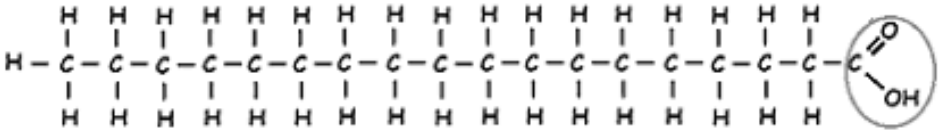


Figura 3.3. Molécula del ácido esteárico.

El grafeno comercial fue sintetizado a partir de grafito por método químico. Sus propiedades son mostradas en la tabla 3.1 [39].

Tabla 3.1. Propiedades del grafeno comercial marca Cheap Tubes (CAS# 7782-42-5).

Propiedad	Especificación
Diámetro	$2\ \mu m$
Espesor promedio	$8 - 12\ nm$
Número de capas	$10 - 12\ capas$
Pureza	$> 97\ \%\ en\ peso$
Método	$Químico$
Área superficial	$600 - 750\ m^2 \cdot g$

3.2 Diseño de experimentos

Cada muestra fue de 240 gramos en total, debido a la capacidad de la cámara de mezclado. Los materiales fueron preparados utilizando como matriz polimérica el PP y como aditivos el óxido de grafeno, el óxido de grafeno reducido y el grafeno comercial.

Los tres aditivos se agregaron al 0.25, 0.5 y 0.75 por ciento en peso, esto con el fin de promover la dispersión, ya que el grafeno y las especies químicas semejantes a él tienden a aglomerarse. El ácido esteárico se agregó al dos por partes por cien [40]. La clave de los materiales a preparar y su descripción se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Clave y descripción de compositos.

Clave	Descripción del composito
PP-01	Polipropileno puro.
PP-GO-25	Polipropileno con 0.25 por ciento en peso de óxido de grafeno.
PP-GO-50	Polipropileno con 0.50 por ciento en peso de óxido de grafeno.
PP-GO-75	Polipropileno con 0.75 por ciento en peso de óxido de grafeno.
PP-SA-25	Polipropileno con 0.25 por ciento en peso de óxido de grafeno con ácido esteárico.
PP-SA-50	Polipropileno con 0.50 por ciento en peso de óxido de grafeno con ácido esteárico.
PP-SA-75	Polipropileno con 0.75 por ciento en peso de óxido de grafeno con ácido esteárico.
PP-RGO-25	Polipropileno con 0.25 por ciento en peso de óxido de grafeno reducido.
PP-RGO-50	Polipropileno con 0.50 por ciento en peso de óxido de grafeno reducido.
PP-RGO-75	Polipropileno con 0.75 por ciento en peso de óxido de grafeno reducido.
PP-G-25	Polipropileno con 0.25 por ciento en peso de grafeno comercial.
PP-G-50	Polipropileno con 0.50 por ciento en peso de grafeno comercial.
PP-G-75	Polipropileno con 0.75 por ciento en peso de grafeno comercial.

3.3 Equipos

Los equipos utilizados en este proyecto son mostrados en la siguiente lista.

Dichos equipos fueron facilitados por el Instituto Tecnológico de Ciudad Madero (ITCM), Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Instituto Politécnico de Montreal (IPM). Las instituciones que los facilitaron son mencionadas entre paréntesis.

- Equipo de laboratorio y equipo de seguridad, como espátulas, guantes, lentes de protección, báscula, vernier, etc (ITCM, CIQA, IPM).
- Estufa (ITCM, IPM).
- Centrífuga (ITCM).
- Baño de ultrasonido (ITCM).
- Mezclador Brabender (CIQA).
- Trituradora (ITCM)
- Extrusor de doble husillo (IPM)
- Peletizadora (IPM).
- Prensas. (IPM)
- Espectrofotómetro de infrarrojo de transformada de Fourier (ITCM)
- Calorímetro diferencial de barrido. (IPM).
- Analizador térmico-gravimétrico (IPM).
- Máquina universal (tensilómetro) (IPM).
- Analizador dinámico-mecánico (IPM).
- Difractómetro de rayos X (IPM).
- Máquina de impacto Izod (IPM).
- Microscopio Electrónico de Transmisión (IPM).
- Espectrómetro de electrones (IPM).

3.4 Procedimiento

Los pasos que fueron llevados a cabo para la preparación de los nanocompositos son descritos a continuación.

3.4.1. Síntesis del óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido

El óxido de grafeno (GO) y el óxido de grafeno reducido (RGO) se obtuvieron a partir de la oxidación del grafito, utilizando el método de Hummers modificado [41]. En este método se oxida el grafito, de tal manera que los oxígenos promueven la separación de las láminas de grafito, facilitando su posterior exfoliación. Dicho proceso se lleva a cabo en tres etapas (a baja, media y alta temperatura). La oxidación del grafito a baja temperatura puede apreciarse en la figura 3.4.

Se añadió 130 ml de ácido sulfúrico en un matraz Erlenmeyer con baño de hielo y se sometió el ácido a agitación. Una vez que el ácido alcanzó los 0°C, se agregaron 5 gr de grafito y se dejó la mezcla por 10 min. Se adicionaron 15 gr de permanganato de potasio y se dejó durante 2 horas en agitación.

Posteriormente se retiró el sistema del baño de hielo y se colocó en un baño de etilenglicol a 35°C durante 2 horas (continúa con agitación) en una campana con sistema de extracción. Después se agregaron 230 ml de agua desionizada y se aumentó la temperatura del sistema a 95°C, y fue agitada durante 15 minutos a esa temperatura. Después se añadieron 400 ml de agua desionizada y 25 ml de peróxido de hidrógeno. Esto es mostrado en la parte izquierda de la figura 3.5.

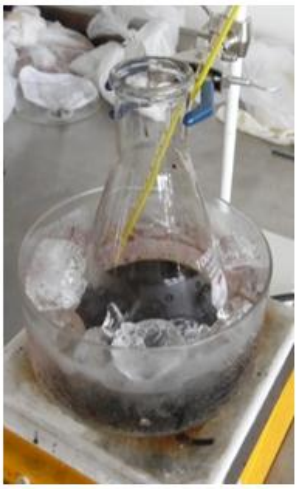


Figura 3.4. Oxidación del grafito a baja temperatura.

La solución fue lavada con agua desionizada en una centrífuga Centurion Scientific K3 Series a 4000 rpm durante 10 minutos hasta que el pH del sistema llegó a 7. El óxido de grafito obtenido fue secado en estufa a 70°C y después fue molido en mortero con pistilo. Se preparó una solución de óxido de grafito-agua (1 mg de óxido de grafito por 1ml de agua) y se sometió a ultrasonido en un baño de ultrasonido CREST ULTRASONICS (40 kHz) durante 3 horas. Después esta solución se sometió a secado en estufa a 70°C y el óxido de grafeno fue obtenido.

Posteriormente se añadieron 200 mg de GO en 25 ml de isopropanol [42-44] y fue sometido a ultrasonido durante tres horas a temperatura ambiente. Se dejó reposar la solución 24 hrs, después el líquido fue retirado, y el óxido de grafeno reducido fue secado en estufa.

Después se añadieron 200 mg de RGO en 50ml de alcohol y se agitó a 140°C durante 4 horas en un sistema con reflujo de agua fría. Esto es mostrado en la parte derecha de la figura 3.5. Después se dejó reposar por 24 horas, posteriormente el líquido fue retirado, y el RGO fue secado en estufa.

Figura 3.5. A la izquierda: Oxidación del grafito a alta temperatura. A la derecha: Sistema con reflujo para la reducción de óxido de grafeno.

3.4.2. Preparación de nanocompositos

La preparación de los nanocompositos se llevó a cabo en tres etapas: preparación de concentrados, peletización de concentrados y dilución de concentrados.

Preparación de concentrados. Se prepararon concentrados de 240 gr al 2 por ciento en peso de los distintos materiales (PP-GO, PP-GO-SA, PP-RGO, PP-G) en un mezclador interno Brabender con cuchillas tipo Roller, el cual es mostrado en la figura 3.6.

La velocidad utilizada fue de 60 rpm y la temperatura fue 200°C en las tres zonas de calentamiento durante 7.5 minutos. Para la operación de este equipo es necesario utilizar guantes térmicos y espátulas y cepillos de bronce.

Figura 3.6. Mezclador interno Brabender. A la izquierda: el equipo encendido. A la derecha: la cámara abierta justo al finalizar un ciclo de operación.

El primer paso es verificar que el equipo este limpio. Después se cierra la cámara de mezclado, se pone el seguro y se acerca el extractor de gases. En seguida se enciende el equipo y se deja que alcance los 200°C.

Posteriormente se agrega de manera gradual PP con el material en polvo (previamente se mezcló el PP y el polvo en una bolsa) y hasta que se termina de añadir todo el material se cuentan los 7.5 minutos. Entonces se detiene el equipo, se quitan los seguros, se abre la cámara de mezclado y se procede a retirar la muestra utilizando las espátulas de bronce.

Esto se realiza de manera rápida, ya que se tiene que fraccionar el polímero en partes pequeñas antes de que se endurezca por el enfriamiento. Al finalizar de retirar el material, se agrega un material de purga, para que la cámara quede bien limpia, se retira utilizando espátulas y cepillos de bronce y después se continúa con el siguiente concentrado utilizando el procedimiento ya mencionado.

Peletización de concentrados. Del mezclado interno Brabender se obtienen porciones grandes e irregulares de concentrado, los cuales se fraccionan para poderlos triturar y peletizar. Estas fracciones se peletizan en una trituradora.

Dilución de concentrados. Las cantidades de concentrado y PP puro utilizadas para las diluciones son mostradas en las tablas 3.3 hasta la 3.6.

Tabla 3.3. Cantidades para nanocompositos de óxido de grafeno.

Nanocomposito	Concentrado (gr)	PP puro (gr)
PP-GO-0.25	28.75	201.25
PP-GO-0.50	57.5	172.5
PP-GO-0.75	86.25	143.75

Estas cantidades fueron pesadas por separado en una balanza y después fueron mezcladas en bolsas tipo ziploc. Posteriormente se empaquetaron en papel aluminio, se les hizo pequeños orificios y se secaron a 60 °C durante toda la noche.

La dilución de los concentrados se llevó a cabo en el extrusor de doble husillo Leistritz ZSE 18HP, el cual es mostrado en la parte inferior de la figura 3.7.

Tabla 3.4. Cantidades para nanocompositos de óxido de grafeno con ácido esteárico.

Nanocomposito	Concentrado (gr)	PP puro (gr)	Acido esteárico (gr)
PP-GO-SA-0.25	28.75	201.25	4.6
PP-GO-SA-0.50	57.5	172.5	4.6
PP-GO-SA-0.75	86.25	143.75	4.6

Tabla 3.5. Cantidades para nanocompositos de óxido de grafeno reducido.

Nanocomposito	Concentrado (gr)	PP puro (gr)
PP-RGO-0.25	93.75	156.25
PP-RGO-0.50	62.5	187.5
PP-RGO-0.75	31.25	218.75

Tabla 3.6. Cantidades para nanocompositos de grafeno comercial.

Nanocomposito	Concentrado (gr)	PP puro (gr)
PP-G-0.25	37.5	262.5
PP-G-0.50	75	225
PP-G-0.75	112.5	187.5

Las condiciones de operación del extrusor fueron: 55 rpm de velocidad, las temperaturas en las zonas de calentamiento fueron: 175, 175, 185, 185, 190,190, 195, 195, las cuales pueden apreciarse en la parte superior izquierda de la figura 3.7.

El procedimiento fue el siguiente: Se encendió el equipo y se permitió que las distintas zonas de calentamiento alcanzaran las temperaturas ya mencionadas. Después se procedió a purgar el extrusor y después se agregaron las diluciones a la tolva.

El material diluido sale por el dado en forma de hilo, los cuales se sumergen en agua para ser enfriados e inmediatamente entran en la peletizadora Scheer Bay BT 25, la cual puede apreciarse en la parte superior derecha de la figura 3.7

Figura 3.7. Parte superior izquierda: Panel de temperaturas del extrusor doble husillo Leistritz ZSE 18HP. Parte superior derecha: Peletizadora Scheer Bay BT 25. Parte inferior: Extrusor doble husillo Leistritz.

3.4.3 Preparación de probetas.

Las probetas para el ensayo de tracción, IZOD, DMA, DRX se prepararon en dos prensas, la prensa Carver 3912 se utilizó a 190°C con flujo de nitrógeno de 15 lb/ft^2, mientras que la prensa Carver SPEC se utilizó a temperatura ambiente.

Para DRX se utilizó un molde con 12 orificios de 25 mm de diámetro y 2 mm de espesor. El ensayo de tracción se realizó con probetas de tipo V de acuerdo a la norma ASTM D638. Para las pruebas IZOD se utilizaron probetas de acuerdo a la norma ASTM D256. Para el DMA se hicieron barras 12.7 mm de ancho, 3 mm de espesor y 35 mm de largo.

Para la elaboración de las probetas, se colocó una placa de lámina galvanizada forrada con papel aluminio, después se colocó el molde, después teflón, después los pellets del material, después se cubre con otra porción de teflón y al final con otra placa forrada de papel aluminio.

El procedimiento de compresión fue el siguiente: Se enciende la prensa y se ajusta la temperatura a 190°C. Se espera a que se alcance la temperatura, mientras la muestra es depositada en el molde, entre las dos láminas. Una vez que se ha alcanzado la temperatura, se abre la válvula del tanque de nitrógeno y la muestra se coloca dentro de la prensa y se sube la placa inferior de la prensa, de tal manera que la lámina que esta sobre la muestra toque con la placa superior de la prensa, pero sin ejercer presión sobre ella. La muestra es precalentada 6 minutos. Después se aumenta la presión a 1 tonelada métrica durante un minuto. Después se aumenta la presión a 2 toneladas métricas durante 30 segundos. Después durante 30 segundos se deja que la presión baje por sí misma y enseguida se libera la presión de manera intencionada hasta llegar a cero y así se mantiene por minuto y medio. Enseguida se aumenta la presión a 3 toneladas métricas y se mantiene durante 15 segundos, después se aumenta a 4.54 toneladas métricas y se mantiene durante 15 segundos. En seguida se deja que descienda la presión durante 15 segundos y enseguida se disminuye la presión de manera intencionada en un lapso de 15 segundos. De manera rápida se retira la muestra de la prensa caliente y se coloca en la prensa fría, en la cual se le aplica 4.54 toneladas métricas de presión durante 4 minutos.

3.5 Caracterización

En esta sección se describen los procedimientos y condiciones utilizadas en las técnicas de caracterización.

Las técnicas de caracterización que se llevaron a cabo para los materiales en polvo fueron: espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Con FTIR se pueden determinar los grupos funcionales presentes en los materiales. Mediante DRX puede determinarse el cambio en la estructura cristalina que ocurre cuando el GO es convertido en RGO. Con XPS es posible conocer el porcentaje de C y O presentes en la superficie de las muestras. TEM nos muestra la morfología del material.

Las técnicas de caracterización que se llevaron a cabo para los nanocompositos fueron: DRX, ensayo de tracción, prueba de impacto Izod (IZOD), análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis dinámico mecánico (DMA). DRX permite ver el efecto de los materiales de grafeno en la estructura cristalina del PP. Con el ensayo de tracción obtenemos los valores del esfuerzo tensil y el módulo de Young. Con la prueba de impacto Izod obtenemos la resistencia al impacto. TGA muestra si hay aumento en la estabilidad térmica de los materiales. El DSC nos permite ver si hay cambios en la temperatura de cristalización y de fusión de los compositos y es posible calcular su porcentaje de cristalinidad. Con el DMA obtenemos las propiedades viscoelásticas y la temperatura de transición vítrea de los compositos.

3.5.1 Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier

Para ver la adición y posterior disminución de oxígeno en los materiales de grafeno, se utilizó un espectrofotómetro FTIR. El grafito, el óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido fueron analizados en el espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Spectrum 100. Las muestras se analizaron con ATR, las condiciones de operación fueron de 4000 a 400 cm^{-1}, con 16 escaneos y la resolución fue de $4cm^{-1}$.

3.5.2 Difracción de rayos X.

El método empleado fue theta- 2theta. La longitud de onda de la radiación fue de 0.154 nm, un generador de voltaje de 50 kV y una corriente del filamento de 40 mA. El campo de barrido en 2θ para las muestras en polvo fue de 5° a 50° a una velocidad de barrido de 0.04°/s y para las muestras de polipropileno el barrido fue de 5° a 30° a una velocidad de barrido de 0.04°/s. Los nanocompositos fueron usados muestras tipo moneda. Las muestras en polvo fueron colocadas en el porta-muestras para polvos. Para la determinación de la altura promedio se aplicó la ecuación de Scherrer (K=0.9) a la reflexión (002). Para el cálculo del diámetro promedio se utilizó la ecuación de Scherrer (K=1.84) con la reflexión (10l) [28].

3.5.3 Microscopía electrónica de transmisión.

Las micrografías de TEM fueron obtenidas por el microscopio electrónico JEM-2100F con un voltaje de 200 kV.

3.5.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.

En esta técnica fue utilizado el equipo VG ESCALAB 3 MKII, con las siguientes condiciones: la fuente fue Mg Kα; potencia de 300 W (15kV, 20 mA); presión en la cámara de 5.0 x 10-9 Torr.

3.5.5 Análisis termogravimétrico.

Los análisis térmicos se realizaron en el analizador termogravimétrico Q 500 TA Instruments. Las condiciones del análisis fueron: calentamiento de 25 °C a 600 °C con una rampa de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno (50 mL/min). Se utilizaron 12mg de cada composito.

3.5.6 Calorimetría de barrido diferencial.

Se utilizó un calorímetro diferencial de barrido Q 2000 TA Instruments. Las condiciones de operación fueron: Temperatura inicial de 220 °C (isotérmico durante 5 minutos); Enfriamiento desde 220 °C hasta 30 °C con una rampa de enfriamiento de 10 °C/min; Calentamiento a partir de 30 °C hasta 180°C con una rampa de calentamiento de 10 °C/min. Fueron analizados 8 mg de composito y se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno (50 mL/min). Los valores de la temperatura de cristalización (T_c), temperatura de fusión (T_m) corresponden a las temperaturas de los picos en los procesos de cristalización y fusión, respectivamente. El cambio en la entalpía de cristalización (ΔH_c) y el cambio en la entalpía de fusión (ΔH_m) se tomaron como el área bajo la curva de los picos de cristalización y de fusión, respectivamente [31].

3.5.7 Análisis dinámico-mecánico.

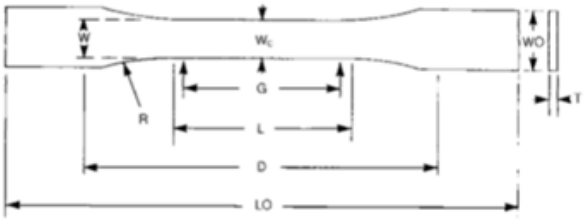
Se empleó un analizador dinámico mecánico 2980 TA Instruments. Las condiciones de operación fueron: Temperatura inicial de -60 °C (se suministró nitrógeno líquido al equipo). El calentamiento fue de -60 °C hasta los 120 °C con una rampa de calentamiento de 3 °C/min. La frecuencia utilizada fue de 1 Hz y amplitud 10 rad/s, se utilizó mordaza tipo Dual Cantilever. Las temperaturas de transición vítrea (T_g) y las temperaturas de la transición alfa (T_α^*) de los compositos fueron calculados a partir de los máximos de los picos de tan delta.

3.5.8 Ensayo de tracción.

Se utilizó una máquina universal Marca Instron 3365. La muestra utilizada fue del tipo V de acuerdo a la norma ASTM D638 [45], sus dimensiones son mostradas en la figura 3.8. La velocidad de la prueba fue de 5mm/min. Los datos que se registraron fueron: Módulo de Young, elongación y resistencia tensil.

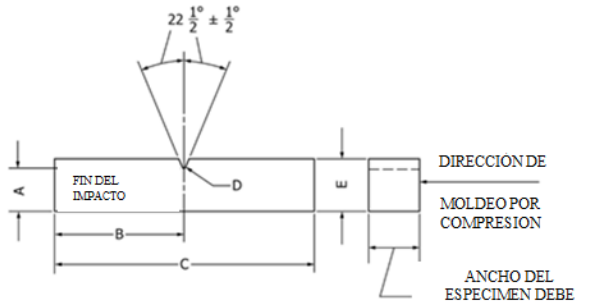
3.5.9 Ensayo de impacto Izod.

En esta técnica fue empleada la máquina de impacto Izod CEAST G-833 A. El martillo utilizado fue de 1 J. La muestra utilizada fue moldeada de acuerdo a las especificaciones de la norma ASTM D256 [46], sus dimensiones son mostradas en la figura 3.9. Con esta técnica se obtienen la energía de ruptura, a partir de esta se obtiene la resistencia al impacto.



W – Ancho de la sección estrecha	3.18 (0.125)
L – Largo de la sección estrecha	9.53 (0.375)
WO – Anchura total	...
WO – Anchura total	9.53 (0.375)
LO – Longitud total	63.5 (2.5)
G – Longitud calibrada	7.62 (0.300)
G – Longitud calibrada	...
D – Distancia entre mordazas	25.4 (1.0)
R – Radio del filete	12.7 (0.5)
RO – Radio externo (tipo IV	...

Figura 3.8. Dimensiones de la probeta tipo V de acuerdo a la norma ASTM D368.



	mm	plg
A	10.16 ± 0.05	0.400 ± 0.002
B	31.8 ± 1.0	1.25 ± 0.04
C	63.5 ± 2.0	2.50 ± 0.08
D	0.25R ± 0.05	0.010R ± 0.002
E	12.70 ± 0.20	0.500 ± 0.008

Figura 3.9. Dimensiones de probeta para prueba de impacto Izod de acuerdo a norma ASTM D256.

4. Resultados y discusión

4.1 Resultados de caracterización para los materiales en polvo.

4.1.1 Espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier.

Los grupos funcionales presentes en los materiales de grafeno fueron determinados por medio de la espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier y son mostrados en la figura 4.1. Los espectros de los materiales grafito y grafeno comercial (G) no muestran presencia de grupos funcionales. Los materiales óxido de grafeno (GO) y óxido de grafeno reducido (RGO) muestran los grupos funcionales característicos de dichos materiales.

Los picos de absorción en 3115, 1717, 1576, 1225 y 1052 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de O-H, C=O, C-C aromático, C-O-C y C-O-C, lo cual va de acuerdo a Achaby y colaboradores [47], [48]. Para GO, el pico en 1052 desaparece en RGO, aunque en general no se presenta un cambio notable en los picos, esto lo vieron Dreyer y su grupo de investigación [42]. Para ellos el único cambio fue en el pico de los 3115, el cual les disminuyó para su RGO. En este caso, el que no haya disminuido puede deberse a humedad del medio ambiente.

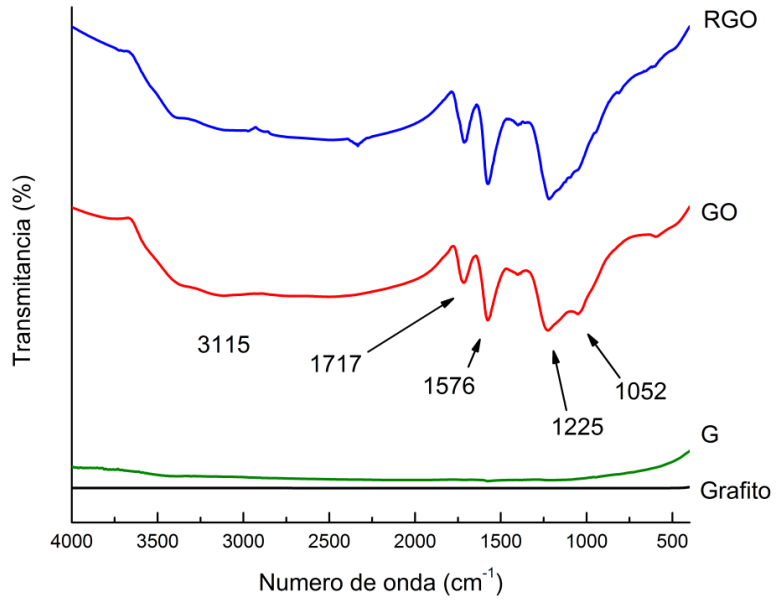


Figura 4.1. Espectro de los materiales de grafeno.

4.1.2 Difracción de rayos x.

Se utilizó la técnica de difracción de rayos x para determinar la cristalinidad del óxido de grafito y del óxido de grafeno reducido. Los resultados de los distintos materiales en polvo son mostrados en la figura 4.2.

La ecuación de Bragg [27] fue aplicada para evaluar la distancia interlaminar (*d*) de las muestras. También se utilizó la ecuación de Scherrer [28] con una constante igual a 0.9 y 1.84 para obtener la altura promedio (*h*) y el diámetro promedio (*D*) de las capas de los materiales de grafeno, respectivamente.

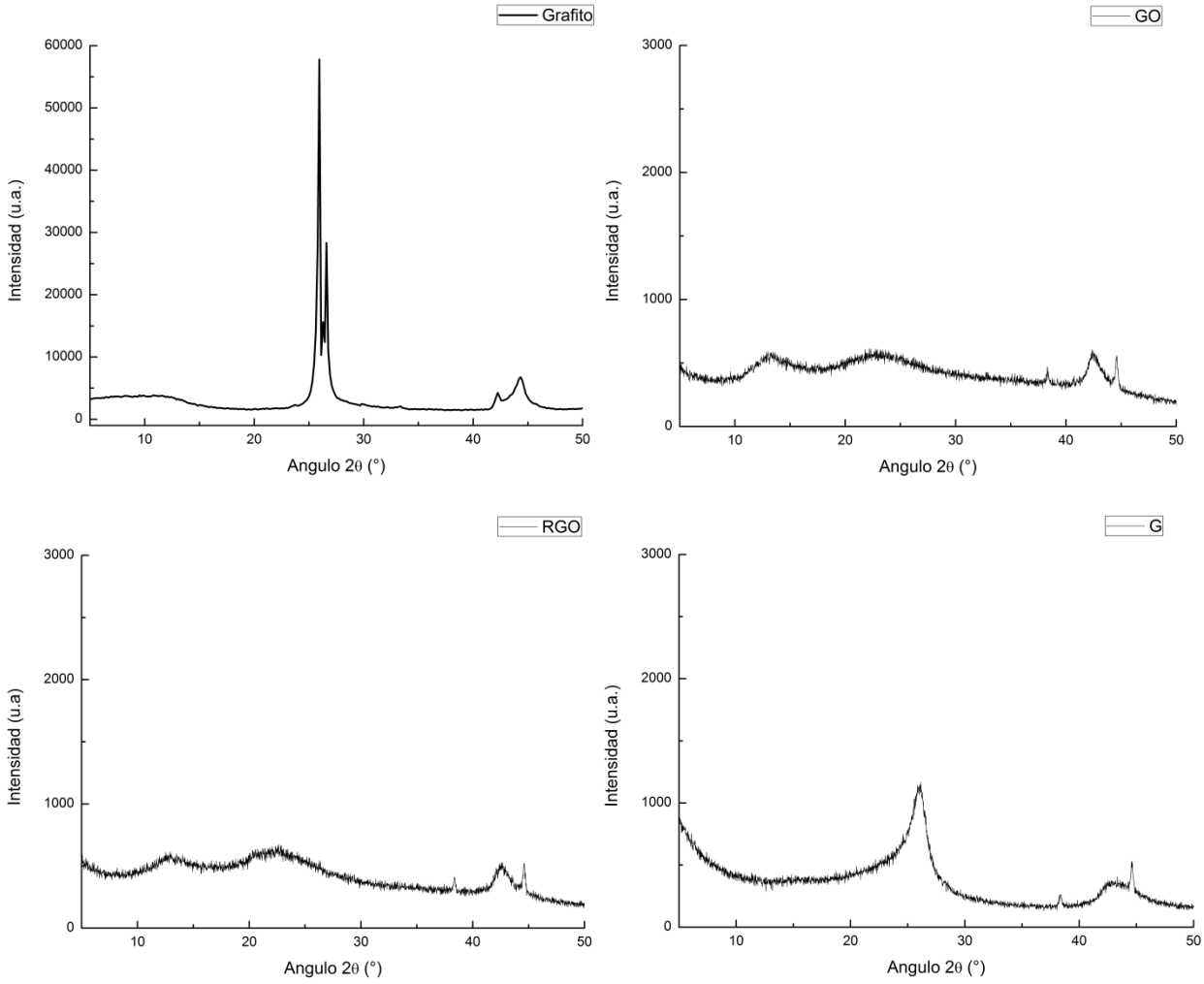


Figura 4.2. Difractrograma de los materiales en polvo.

Para estos cálculos los datos fueron ajustados con el modelo de Gauss. Con la altura promedio y la distancia interlaminar se puede obtener el número de capas (*n*) que poseen las láminas de los distintos materiales de grafeno. Los resultados son mostrados en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Parámetros de materiales en polvo obtenidos a partir de la información de DRX.

Muestra	Pico (0 0 2)					Pico (1 0 *l*)		
	2θ (°)	*d* (nm)	FWHM (°)	*h* (nm)	*n*	2θ (°)	FWHM (°)	*D* (nm)
Grafito	25.95	0.34	0.15789	52.6	151-152	42.23	0.41833	105.5
GO	13	0.68	4.21592	1.9	2-3	42.36	1.50599	3.9
RGO	22.08	0.40	7.53036	1.1	2-3	42.60	1.59567	2.2
G	26.06	0.34	2.37259	3.4	10-11	42.78	2.21707	7.0

Donde *d*: distancia interlaminar; FWHM: ancho del pico a altura media; *h*: altura promedio; *n*: número de capas; *D*: diámetro promedio.

Stobinski y colaboradores reportaron 0.9 nm de distancia interlaminar y 7 de capas para GO (material comercial) [49]. Se aprecia que el GO sintetizado presenta menor número de capas que el comercial, aunque la distancia interlaminar del GO sintetizado es menor que la del GO comercial.

El RGO presenta menor número de capas y un ligero incremento en la distancia interplanar en comparación con G. El grafito, GO, RGO presentan distancias interlaminares de 0.34, 0.68 y 0.40 nm, respectivamente, lo cual concuerda con el valor de 0.34 alcanzando valores de 0.62-0.75 nm que ha sido reportado [50].

La figura 4.2 muestra claramente una diferencia entre el pico del grafito y los picos de los materiales de grafeno sintetizados y el grafeno comercial. El pico del grafito, alrededor de 26°, denota un material con regularidad y ordenamiento cristalino y presenta un espaciamiento interlaminar de 0.34. Los picos de GO, RGO y G corresponden a materiales con menor ordenamiento cristalino. La variación que se presenta en el espaciamiento interlaminar es resultado de la oxidación del grafito. Esta oxidación implica la pérdida de la estructura grafítica en el grafito por la introducción de los grupos funcionales con oxígeno. Estos grupos funcionales en las láminas de grafeno incrementan el espacio que hay entre ellas.

La reducción del óxido de grafeno remueve dichos grupos funcionales, lo cual permite que el espacio interlaminar disminuya nuevamente [50] [51]. Los picos de los materiales de grafeno son mostrados de manera más clara en la figura 4.3.

Típicamente en la oxidación del grafito desaparece el pico alrededor de los 26° y se forma un pico más ancho y bajo alrededor de los 11°. En el GO, el pico alrededor de los 26° permanece, pero muy débil. La presencia de este pico se atribuye a estructura grafítica residual. Para RGO sigue presente el pico aproximadamente en 11°, se ha reportado que esto indica que la reducción fue incompleta [51].

Los resultados obtenidos son buenos. Aunque se esperaba obtener una reducción completa, los valores de distancia interlaminar están dentro de los parámetros y las láminas presentan pocas capas.

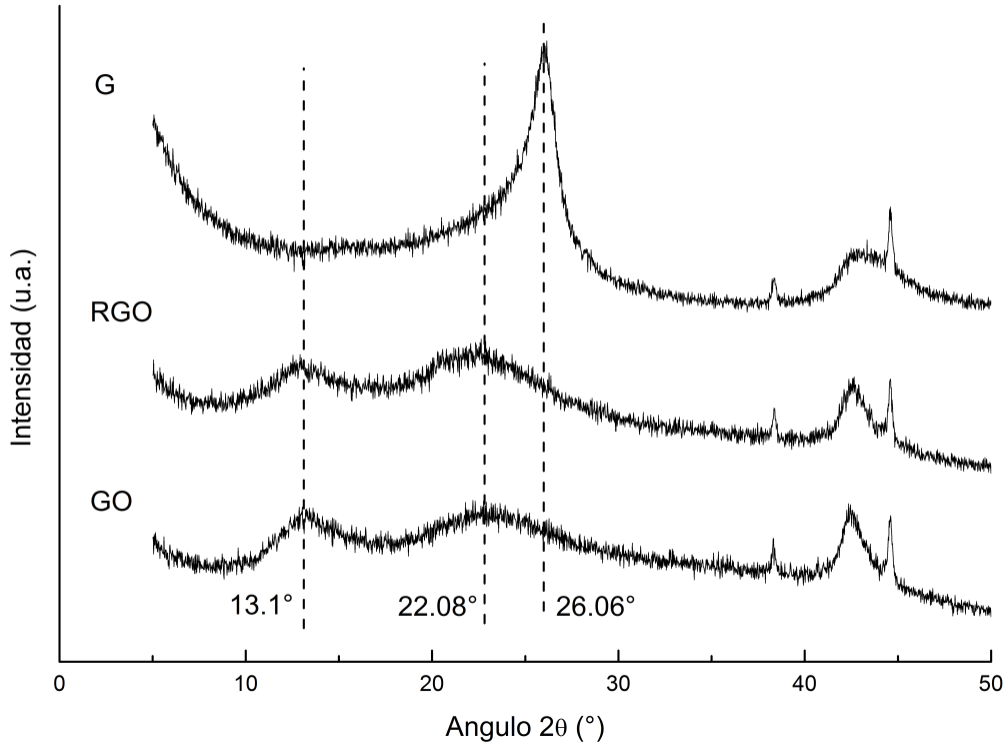


Figura 4.3. Difractograma de óxido de grafeno, óxido de grafeno reducido y grafeno comercial.

4.1.3 Microscopía electrónica de transmisión

La microscopía electrónica de transmisión permite ver la morfología de los materiales. Las micrografías TEM de GO y RGO son mostradas en la figura 4.4 y 4.5, respectivamente.

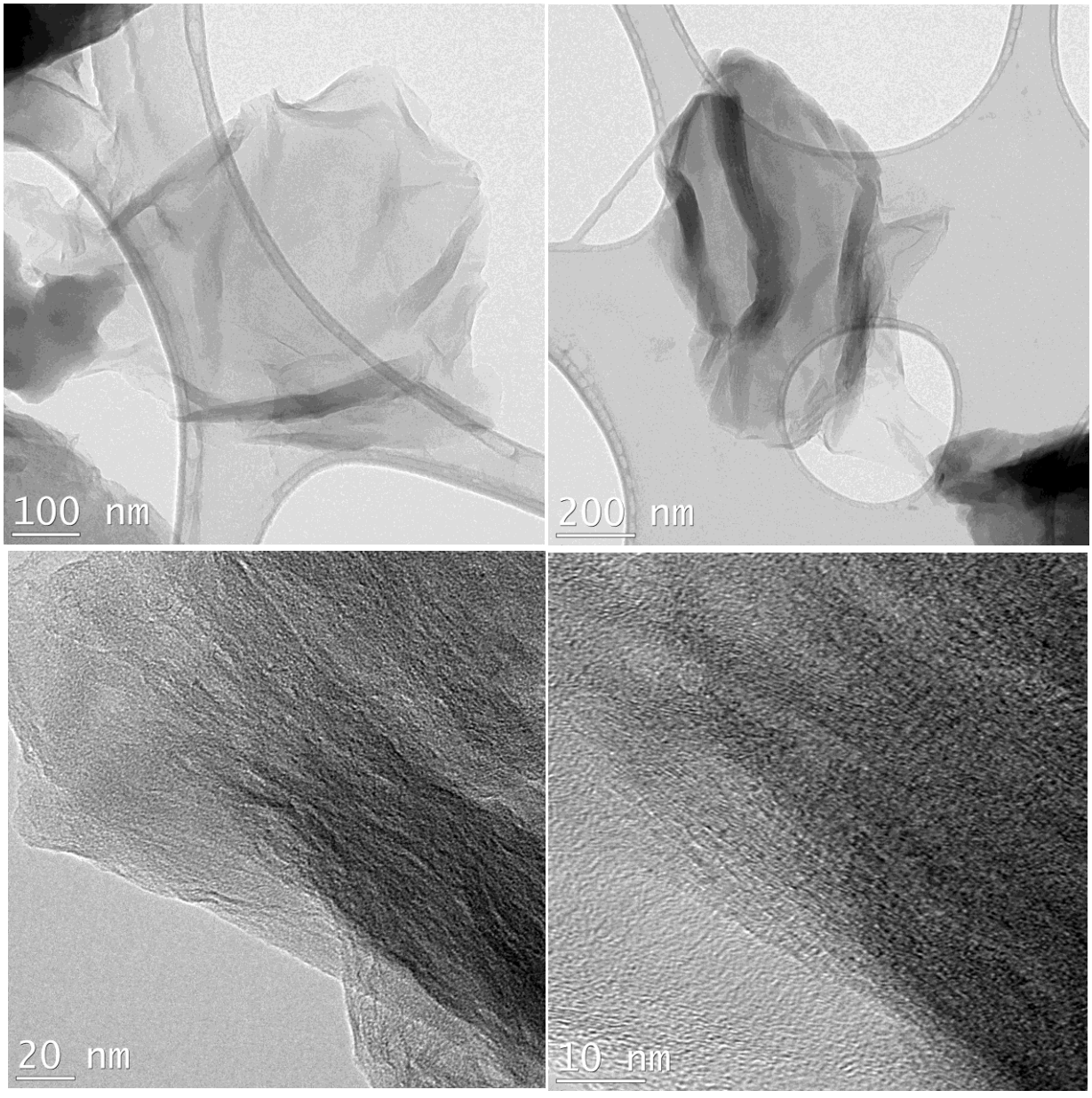


Figura 4.4. Micrografías TEM de óxido de grafeno.

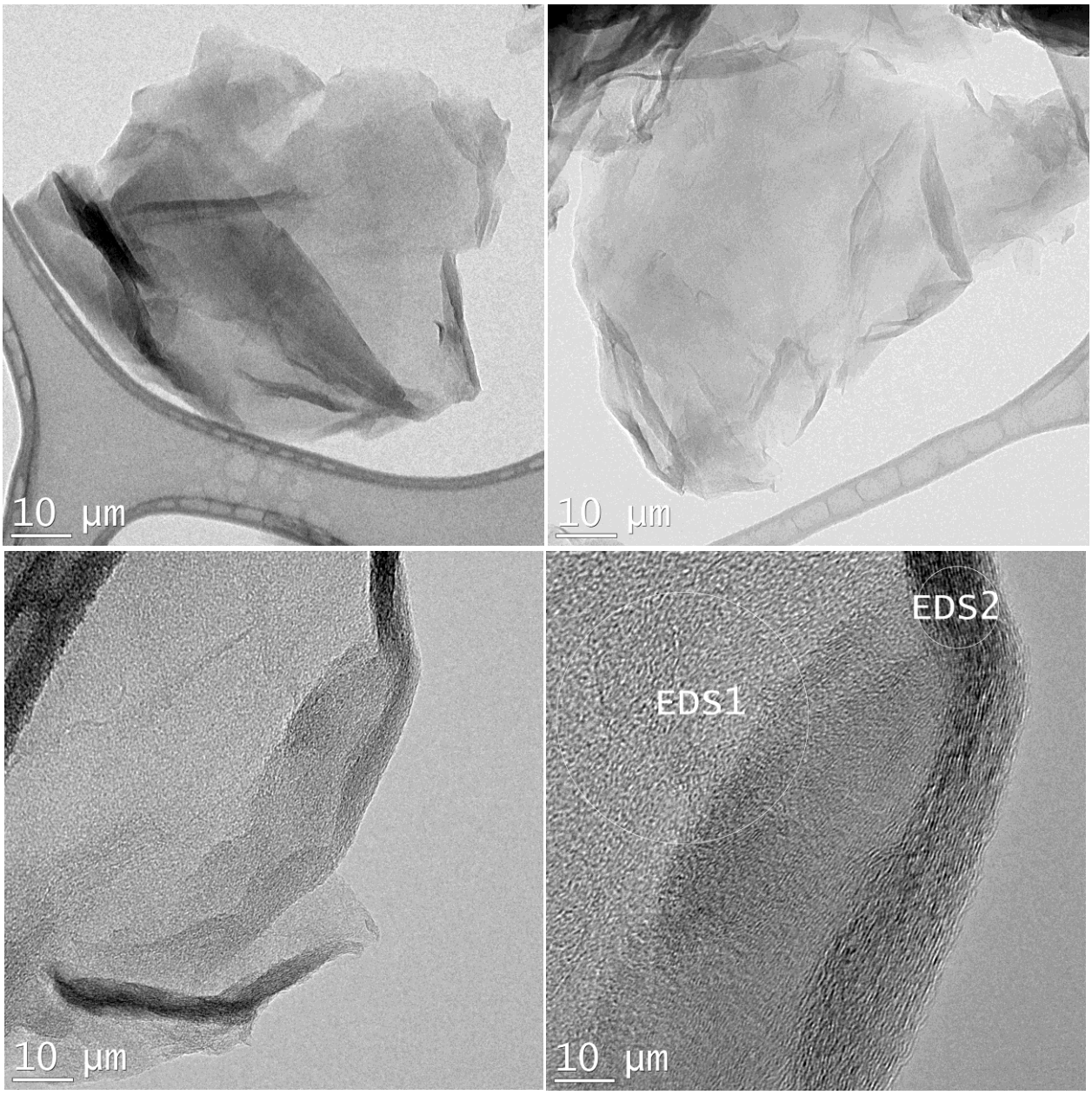


Figura 4.5. Micrografías TEM de óxido de grafeno reducido.

En las figuras 4.4 y 4.5 se aprecia una morfología en forma de hoja con algunas partes más transparentes que otras. Las áreas más oscuras son debido a que las láminas se doblan durante la preparación de la muestra [52] o debido la aglomeración de láminas de óxido de grafeno u óxido de grafeno reducido con contenido de grupos funcionales del oxígeno [49].

Las áreas más transparentes indican películas mucho más delgadas, formadas por pocas láminas de óxido de grafeno, esto como resultado del proceso de exfoliación. Ambos casos se observan en las figuras 4.4 y 4.5.

Se les realizó análisis elemental (EDS) tanto al óxido de grafeno como al óxido de grafeno reducido. Los resultados son mostrados en las figuras 4.6, 4.7 y 4.8.

En la figura 4.6 se observa que está presente el carbono (0.029 y 0.26 keV) y el oxígeno (0.51 keV); así como una señal de azufre (2.31 keV), níquel y una última señal que podría ser níquel o cobre. Con la técnica de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) corroboramos que la muestra GO solo presenta carbono, oxígeno y una muy pequeña cantidad de azufre, proveniente de la síntesis.

En las figuras 4.7 y 4.8 se pueden observar los dos análisis elementales del óxido de grafeno reducido, los cuales fueron realizados en las zonas indicadas como “EDS1” y “EDS 2” en la parte inferior derecha de la figura 4.5. En ambas figuras (4.7 y 4.8) se encontró que solo hay presencia de carbono, oxígeno y níquel. Con el análisis de XPS se comprueba que en esta muestra solo hay carbono y oxígeno.

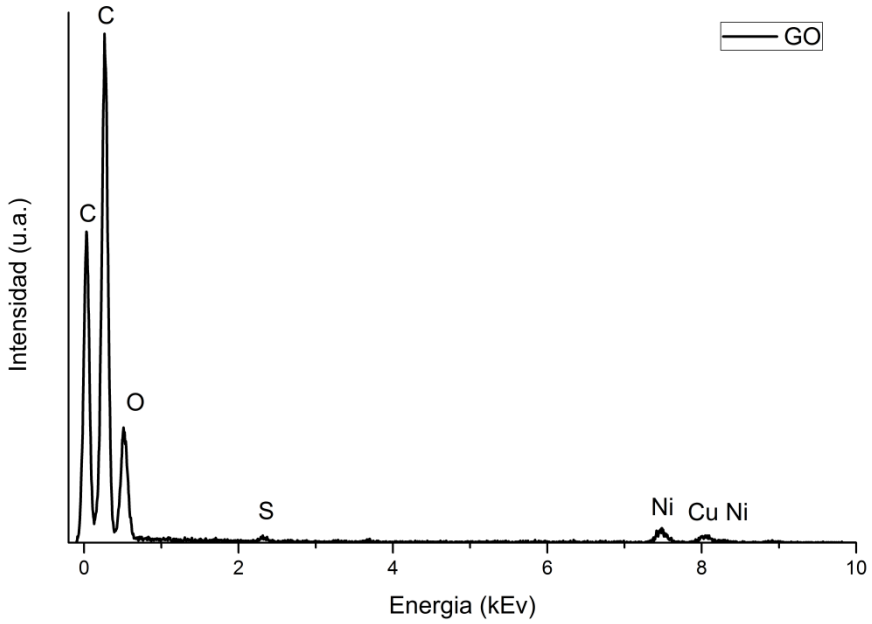


Figura 4.6. Análisis elemental de óxido de grafeno.

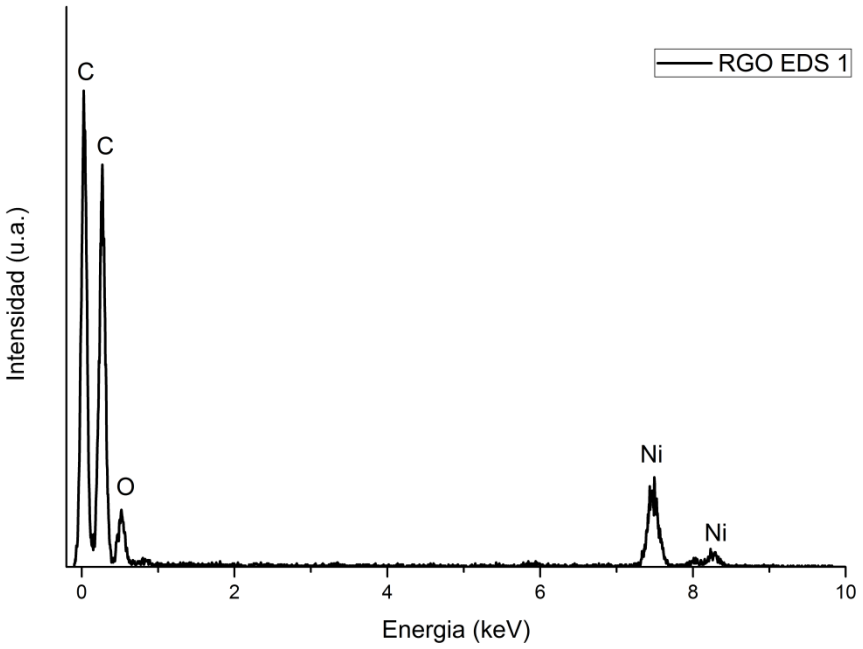


Figura 4.7. Análisis elemental de óxido de grafeno reducido (EDS1)

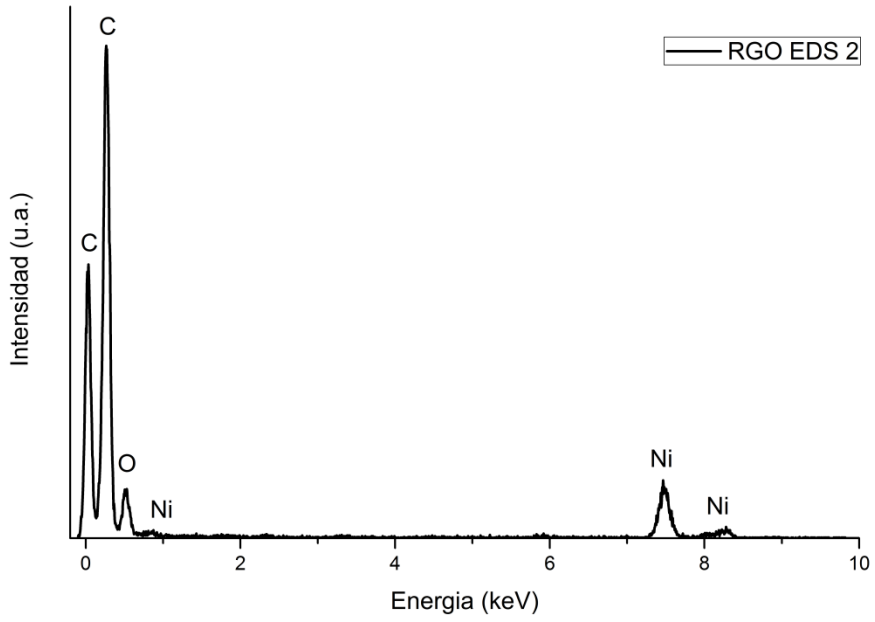


Figura 4.8. Análisis elemental de óxido de grafeno reducido (EDS2)

En el análisis EDS para óxido de grafeno reducido se encontraron picos en 0.035 y 0.265 keV que corresponden al carbono, 0.53 keV para el oxígeno y 7.46 keV y 8.28 keV que corresponden a níquel. Por otro lado, con observación a simple vista se aprecia que el contenido de oxígeno en GO es mayor que en RGO. Al comparar los dos EDS hechos al RGO, se observa que las señales son más fuertes para EDS1 (figura 4.7) en comparación con EDS2 (figura 4.8). Esto puede ser el resultado de que el EDS1 se aplicó en una parte del centro de la lámina de RGO, mientras que para EDS2 se realizó en análisis en la orilla de la lámina.

4.1.4 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.

Los resultados del análisis XPS son mostrados en la tabla 4.2. El azufre que aparece en el GO proviene del H_2SO_4 utilizado en su síntesis. Ha sido reportado tanto para óxido de grafeno como para óxido de grafeno reducido (2.1 % de azufre en GO) [49]. Los resultados de C_1s y O_1s para el óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido, son mostrados en las figuras 4.9 y 4.10, respectivamente y el contenido atómico de los grupos C_1s y O_1s está enlistado en las tablas 4.3 y 4.4, respectivamente.

De acuerdo a la literatura, la energía de enlace (BE) para C sp^2 en el óxido de grafeno reducido y óxido de grafeno está en el rango de 284.5 eV a 284.6 eV, mientras que los grupos carbono-oxígeno se desplazan con respecto a C sp^2: Hidroxil (1.3-2.4 eV), carbonil (2.6-3.5 eV), carboxil (4.3-5.4 eV) [49].

Tabla 4.2. Identificación y cuantificación de elementos en GO y RGO.

Muestra	Concentración (At%) – (BE (eV))		
	C_1s	O_1s	S_2p
GO	73.2 – (285.0)	26.4 – (532.2)	0.4 – (168.4)
RGO	74.6 – (285.0)	25.4 – (532.2)	---

At%: Porcentaje atómico relativo.
BE: energía de enlace.

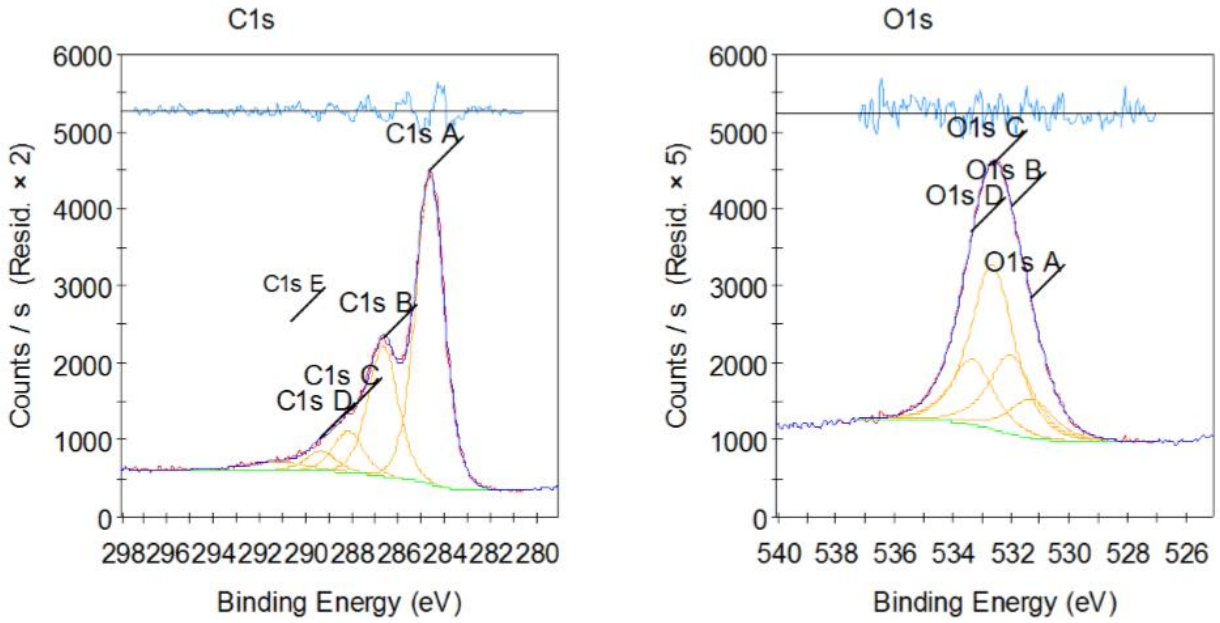


Figura 4.9. Análisis de XPS de óxido de grafeno. A la izquierda: Resultados de C_1s. A la derecha: Resultados de O_1s.

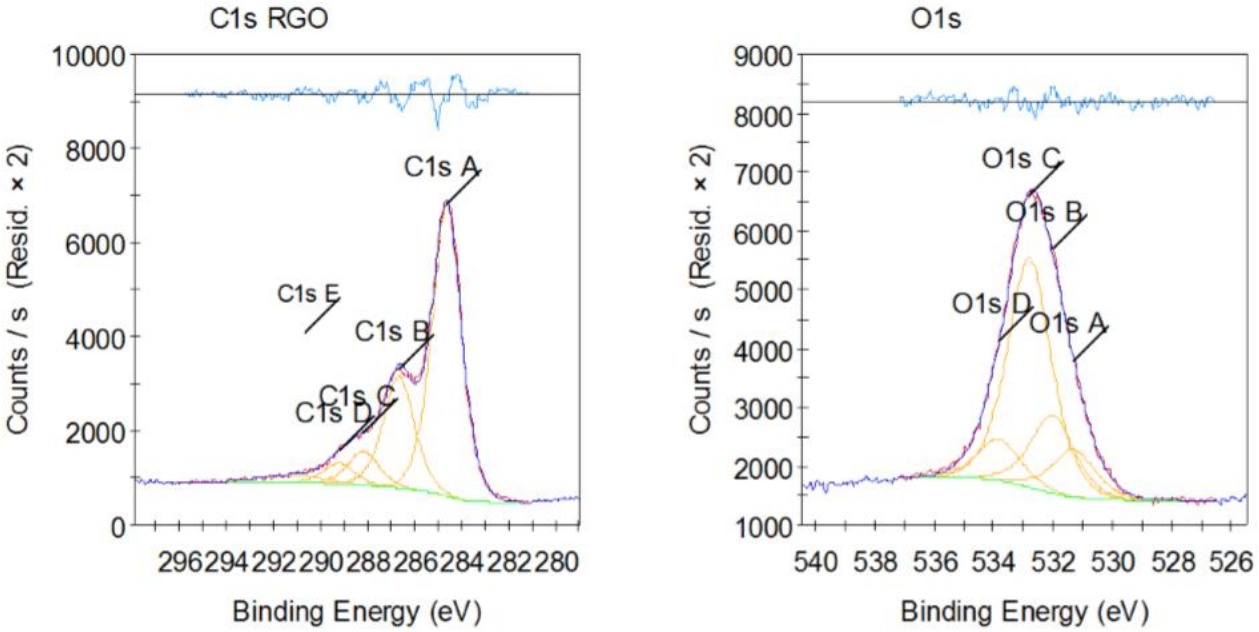


Figura 4.10. Análisis de XPS de óxido de grafeno reducido. A la izquierda: Resultados de C_1s. A la derecha: Resultados de O_1s.

Tabla 4.3. Contenido atómico del grupo C_1s.

Muestra	Contenido del grupo C_1s (At%) – (BE (eV))				
	C=C enlaces sp^2 extensamente deslocalizados	C-O, C-O-C (epóxido) radicales libres en la superficie	C=O	O-C=O	$\pi \rightarrow \pi^*$ de C=C
GO	42.6 - (284.6)	19.1 - (285.6)	6.0 – (288.2)	3.0 – (289.3)	2.4 - (291.3)
RGO	45.1 – (284.6)	18.1 – (286.7)	5.5 – (288.2)	3.3 – (289.2)	2.4 – (291.3)

Tabla 4.4. Contenido atómico del grupo O_1s.

Muestra	Contenido del grupo O_1s (At%) – (BE (eV))			
	O-C=O**	C=O	C-O-C (epóxido), O**-C=O	C-O
GO	3.0 - (531.4)	6.1 – (532.0)	12.7 – (532.6)	5.0 – (533.3)
RGO	3.1 – (531.3)	5.0 – (532.0)	14.8 – (532.8)	2.7 – (533.8)

** Indica que la identificación pertenece a éste átomo.

Los valores de BE para los grupos C=O y C-O (ambos en O_1s) dependen de la síntesis del óxido de grafeno y del tratamiento termo-químico durante la reducción del óxido de grafeno. Los valores de BE de la tabla 4.3 están dentro del rango típico para dichos grupos [49,53].

En las tablas 4.3 y 4.4 se observa que la reducción del óxido de grafeno provocó un incremento en los grupos C sp^2 y O-C=O, y disminución en los grupos C-O y C-O-C (ambos epóxido), C=O, C-O.

El incremento en los enlaces sp^2 es producto de la disminución de oxígenos en los grupos mencionados anteriormente.

Stobinski y colaboradores [49] encontraron que los procesos de reducción donde se utiliza ultrasonido afectan en menor grado al grupo carboxilo, en comparación con los demás grupos, esto puede ser la razón del incremento en los oxígenos en el grupo O-C=O. Como la medición es de porcentaje de elemento presente en cada grupo funcional, al disminuir el porcentaje de los demás grupos y no verse afectado en gran medida el grupo carboxilo, es coherente que se vea un aumento en el porcentaje de oxígeno en el grupo carboxilo de la muestra.

4.2 Resultados para los compositos.

4.2.1 Difracción de rayos X.

Con esta técnica fue revelada la formación de fases α de PP en los materiales, sus picos son mostrados en la tabla 4.5. Estos picos coinciden con los encontrados por Zhao y colaboradores [31]. La figura 4.11 muestra los difractogramas de los materiales con óxido de grafeno.

Tabla 4.5. Picos encontrados por DRX en los compositos PP.

Número de pico	Ángulo 2 θ (°)	Fase
1	13.97	α (110)
2	16.70	α (040)
3	18.43	α (130)
4	21.00	α (1 1 1)
5	21.69	α (131 + 041)
6	25.29	α (060)
7	28.57	α (220)

En la figura 4.11 no se distingue cambio significativo entre los picos del polipropileno puro y de los materiales con óxido de grafeno. Los difractogramas de los materiales con óxido de grafeno reducido son mostrados en la figura 4.12.

Esta figura muestra cambios en las fases cristalinas (110) y (040). La fase (110) presenta una ligera disminución, mientras que la fase (040) aumentó a medida que aumentaba la concentración de grafeno. En general aumentó la cristalización. Cambios similares en estas fases ya han sido reportados por Yuan y colaboradores [54].

Los resultados de los nanocompositos de grafeno comercial y polipropileno son presentados en la figura 4.13. Estos materiales presentaron un aumento en la (040), mientras que las fases (110) y (130) son casi idénticas. Este cambio ya ha sido reportado [55].

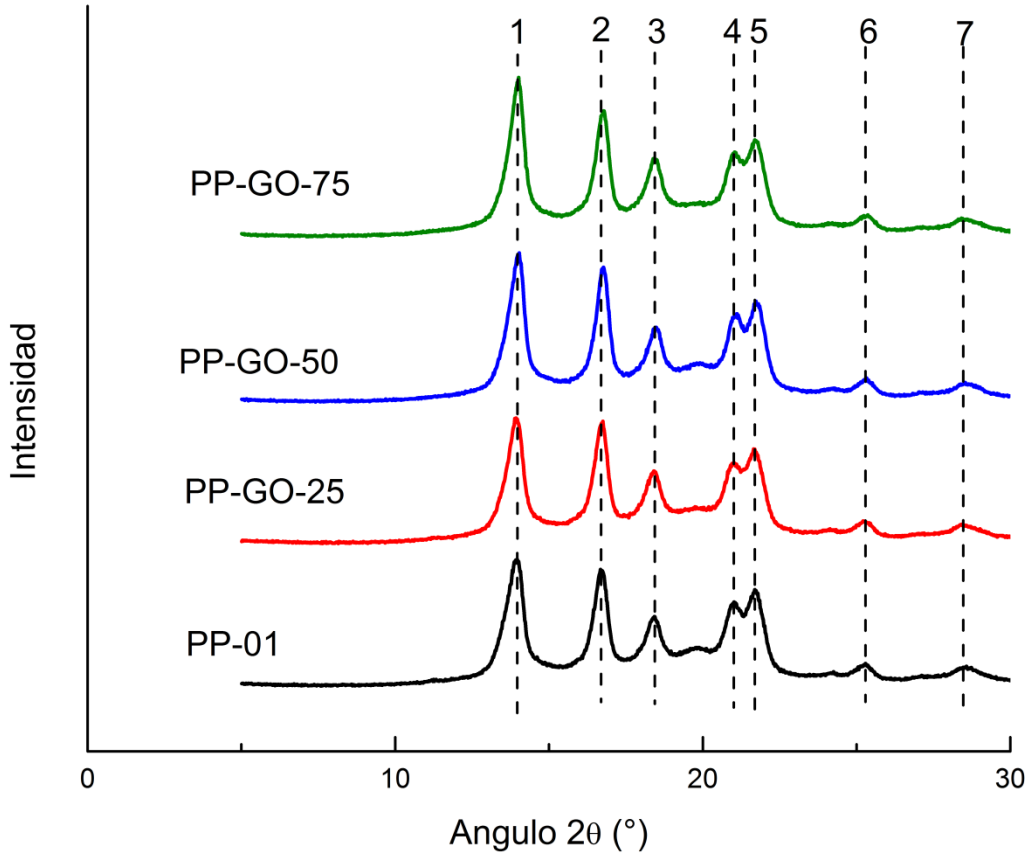


Figura 4.11. Difractograma de materiales con óxido de grafeno.

Los materiales de polipropileno con óxido de grafeno y ácido esteárico son mostrados en la figura 4.14. En estos materiales se observó una disminución en la fase (040), y un aumento en la fase (110).

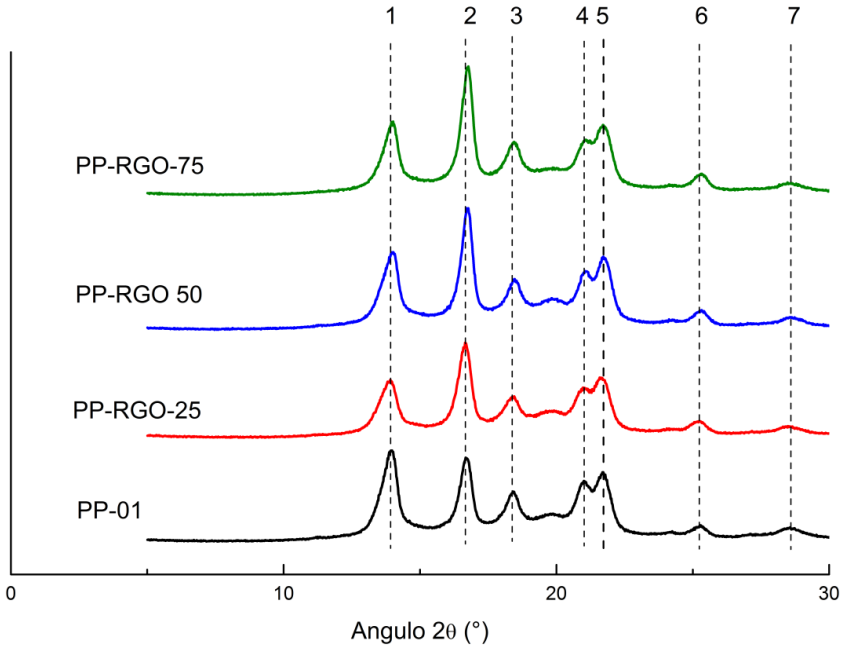


Figura 4.12. Difractograma de materiales con óxido de grafeno reducido.

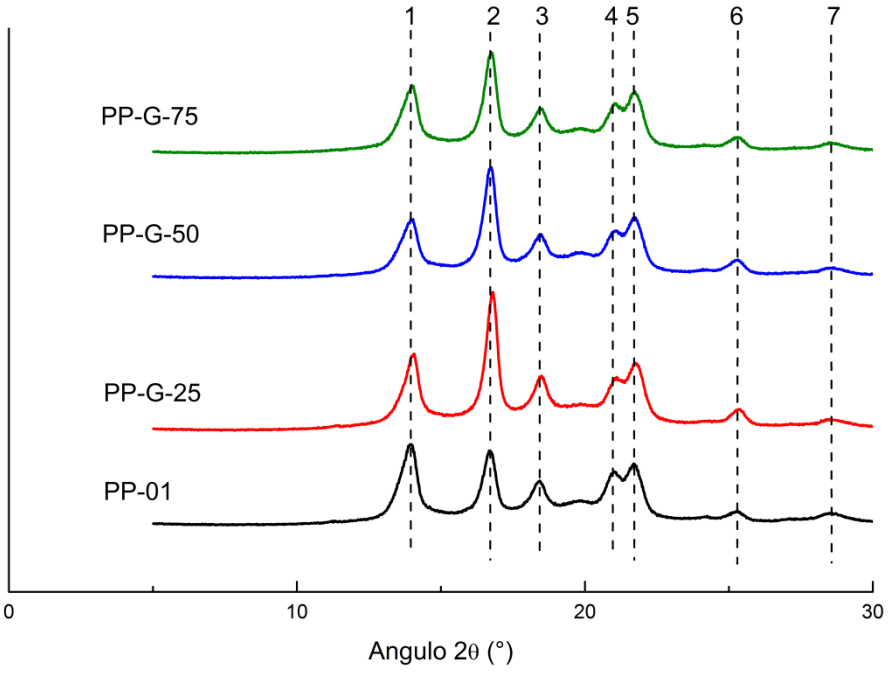


Figura 4.13. Difractograma de materiales con grafeno comercial.

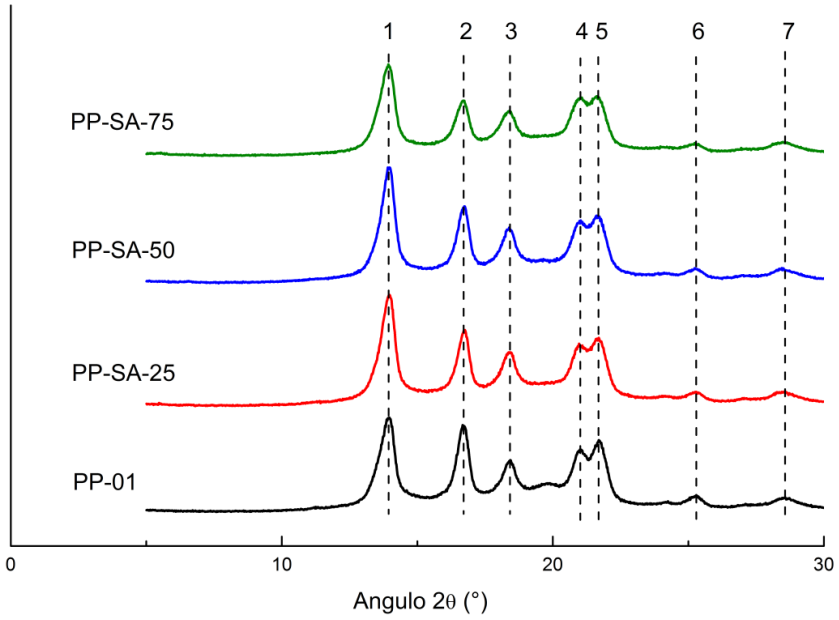


Figura 4.14. Difractograma de materiales con óxido de grafeno y ácido esteárico.

4.2.2 Análisis Termogravimétrico.

Las temperaturas al 5% ,15% y 50% de pérdida de peso de los compositos son presentados en la tabla 4.6. Los resultados de los materiales de polipropileno con óxido de grafeno son mostrados en la figura 4.15.

En los materiales PP-GO-25 y PP-GO-50 aumentó considerablemente la estabilidad térmica con respecto al PP puro, alcanzando temperaturas superiores a los 440°C (161 °C y 158.9 °C por encima del PP, respectivamente) para una pérdida de peso de 5%. Además estos dos compositos mostraron respuesta semejante entre sí, mientras que el composito PP-GO-75 tuvo un comportamiento apenas superior al del PP-01.

La razón por la cual PP-GO-75 no mejoró la estabilidad térmica puede deberse a una dispersión ineficaz o una adhesión interfacial baja.

El mejoramiento de la estabilidad térmica de los compositos de PP con grafeno implica que hay buena dispersión y una buena adhesión interfacial entre el grafeno y la matriz del polipropileno.

Tabla 4.6. Datos de los compositos obtenidos en TGA.

Composito	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{15\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)
PP-01	290.6	311.1	348.1
PP-GO-25	449.5	474.6	496.7
PP-GO-50	451.6	476	497.2
PP-GO-75	286.5	312.2	354
PP-RGO-25	483.6	494.8	507.2
PP-RGO-50	487.8	497	508.6
PP-RGO-75	292	315.1	358.2
PP-G-25	484.5	494.7	506.8
PP-G-50	489.5	498.7	509.8
PP-G-75	293	319.7	368.2
PP-SA-25	366.6	406.7	463.1
PP-SA-50	442.2	475.4	497.9
PP-SA-75	352.9	394.8	451.4

$T_{5\%}$, $T_{15\%}$ y $T_{50\%}$ denotan las temperaturas a las cuales se presentó la pérdida de peso en un 5%, 15% y 50 %, respectivamente.

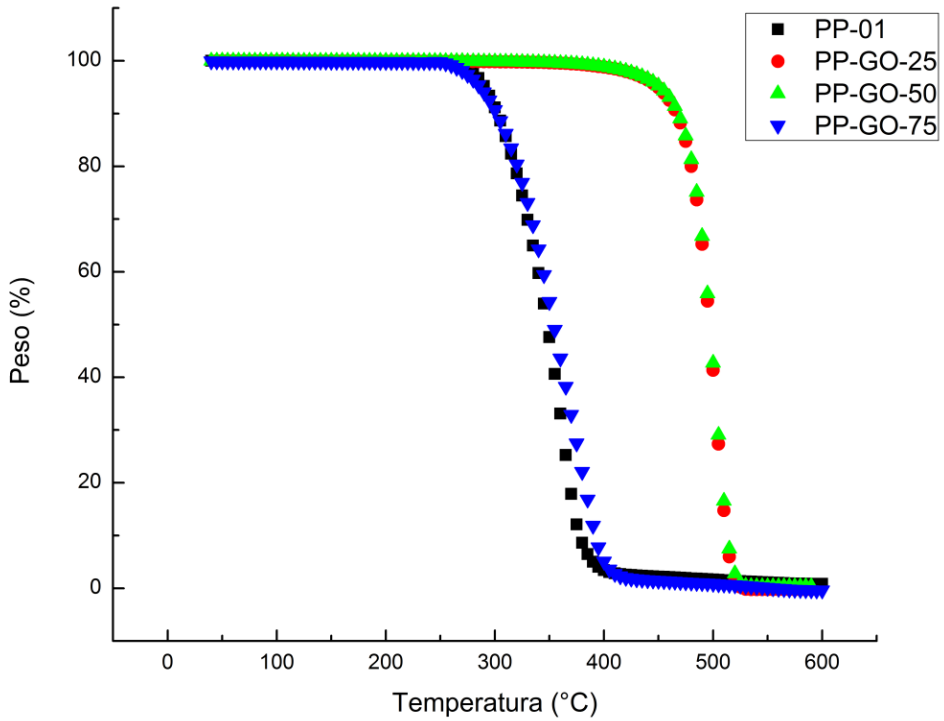


Figura 4.15. Resultados de TGA de los materiales con óxido de grafeno.

Primero, las láminas de grafeno bien dispersas en la matriz polimérica permiten la conducción térmica y propagación uniforme del calor a lo largo de las láminas, las cuales también trabajan como una barrera de transporte de masa. Esto significa que los productos condensados de la degradación del polímero pueden ser transportados a la superficie con mayor dificultad. Segundo, la superficie de las láminas de grafeno le permite adsorber los radicales libres producidos en la descomposición de los compositos. Al mismo tiempo, la difusión de los productos de descomposición volátiles es obstaculizada y confinada dentro de los compositos. Y esto resultaría en el retraso de la degradación de los polímeros.

Adicionalmente, el mejoramiento en la estabilidad térmica es fuertemente dependiente de las interacciones grafeno-cadena polimérica. Las interacciones pueden contribuir a la formación de grandes capas de redes estructuradas que cubren toda la superficie de la muestra con una capa saturada de grafeno durante el calentamiento. Estas regiones de interfase podrían dirigir gran parte de la radiación fuera, reduciendo el calor transmitido a la fase de PP y retrasando las temperaturas de degradación [2].

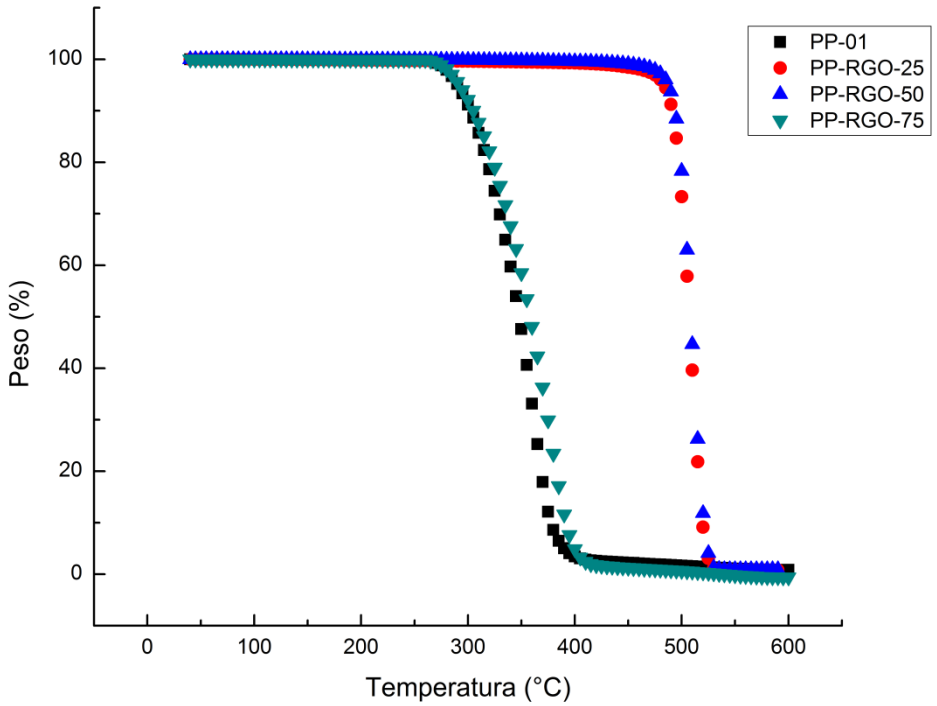


Figura 4.16. Resultados de TGA de los materiales con óxido de grafeno reducido.

Los resultados obtenidos para los compositos con óxido de grafeno reducido se aprecian en la figura 4.16. Los compositos de polipropileno con óxido de grafeno reducido al 0.25% y 0.50% en peso presentaron 5% de pérdida de peso cuando alcanzaron temperaturas por encima de los 480 °C (193°C y 197.2°C arriba de la temperatura del polipropileno puro con el mismo porcentaje de pérdida de peso, respectivamente). Estas dos muestras tuvieron una respuesta semejante, mientras que el composito PP-RGO-75 tuvo menor estabilidad térmica, apenas superior a la del polipropileno puro. Zhao y colaboradores [2] reportaron que a mayor concentración de RGO aumenta la estabilidad térmica, incluso utilizando 2 por ciento en peso de RGO, sin embargo las temperaturas con un porcentaje de pérdida de peso de 5% fueron 25 °C, 72 °C y 97 °C por encima de la temperatura del polipropileno que utilizaron en su trabajo.

En la figura 4.17 se observan los resultados del análisis termogravimétrico de las muestras de polipropileno con grafeno comercial, las cuales presentaron aumento en la estabilidad térmica. El composito con 0.75% en peso presentó un comportamiento cercano al del PP puro, mientras que los compositos con menor concentración de relleno demostraron gran mejoría en la estabilidad térmica (193.9 °C y 197.2 °C para PP-G-25 y PP-G-50 con una pérdida de peso de 5%, respectivamente).

Los resultados de los materiales de polipropileno con grafeno y ácido esteárico son mostrados en la figura 4.18. En estos también se mejoró la estabilidad térmica, siendo el nanocomposito PP-SA-50 el que presentó mejor resultado (151 °C por encima de la temperatura de PP-01 para una pérdida de peso de 5%).

Los resultados para las diferentes muestras con 0.25%, 0.50% y 0.75% en peso son presentados en las figuras 4.19, 4.20 y 4.21, respectivamente.

Los compositos con 0.25% de concentración son presentados en la figura 4.19. Los materiales PP-RGO-25 y PP-G-25 tienen el mejor desempeño y además el mismo comportamiento.

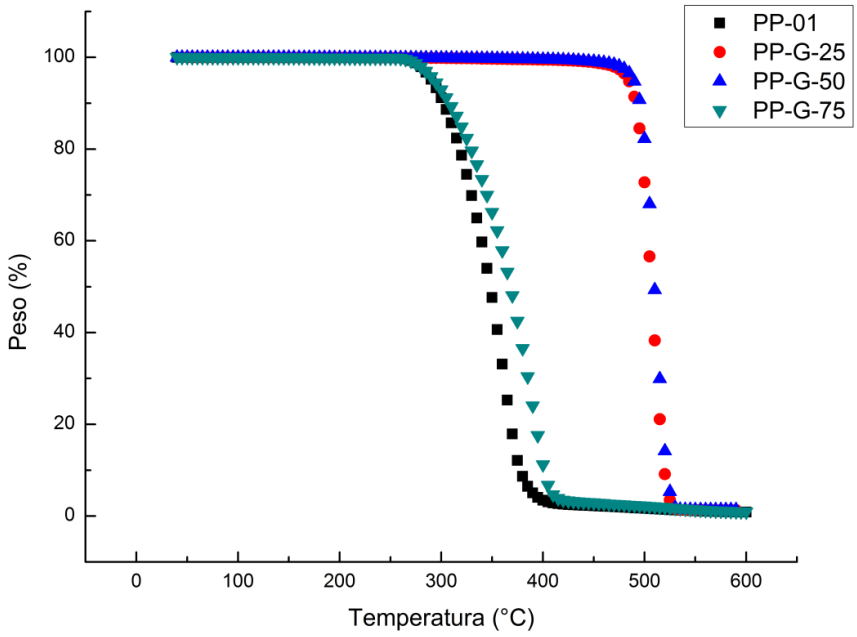


Figura 4.17. Resultados de TGA de los materiales con grafeno comercial.

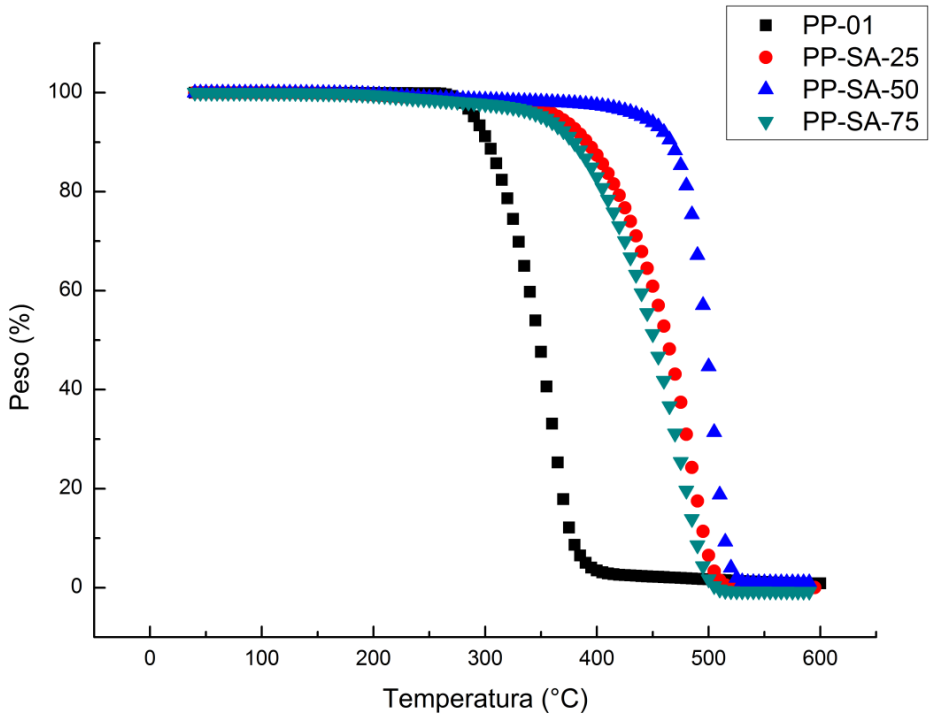


Figura 4.18. Resultado de TGA de los materiales con óxido de grafeno y ácido esteárico.

Después está el PP-GO-25 y por último el PP-SA-25. Esta semejanza en la estabilidad térmica de los materiales PP-RGO-25 y PP-G-25 puede ser debido a que el grafeno comercial se sintetizó químicamente, es decir, fue reducido. La mejoría en los nanocompuestos PP-RGO y PP-G con respecto a PP-GO puede ser resultado de que el óxido de grafeno reducido y el grafeno comercial poseen menor cantidad de oxígenos que GO, lo cual le permite adsorber mayor cantidad de volátiles de descomposición y por lo tanto retrasar la degradación.

Los resultados del conjunto de muestras con concentración de 0.50% y 0.75% en peso son presentados en la figura 4.20 y 4.21, respectivamente. En la figura 4.20 se observa una mejoría semejante entre los compositos PP-RGO-50 y PP-G-50 y entre PP-GO-50 y PP-SA-50. La mayor estabilidad térmica de los materiales con óxido de grafeno reducido y grafeno comercial puede deberse a una buena dispersión de los rellenos. La estabilidad térmica de PP-GO-50 y PP-GO-25 es muy semejante, mientras que la estabilidad térmica de PP-SA-50 es superior a la de PP-SA-25. La razón de que PP-GO-50 y PP-SA-50 presenten un comportamiento parecido puede deberse a que a dicha concentración hay suficiente cantidad de óxido de grafeno, de tal manera que se mejora la interacción entre la fase polar del óxido de grafeno y la fase no polar del polipropileno, por medio del ácido esteárico.

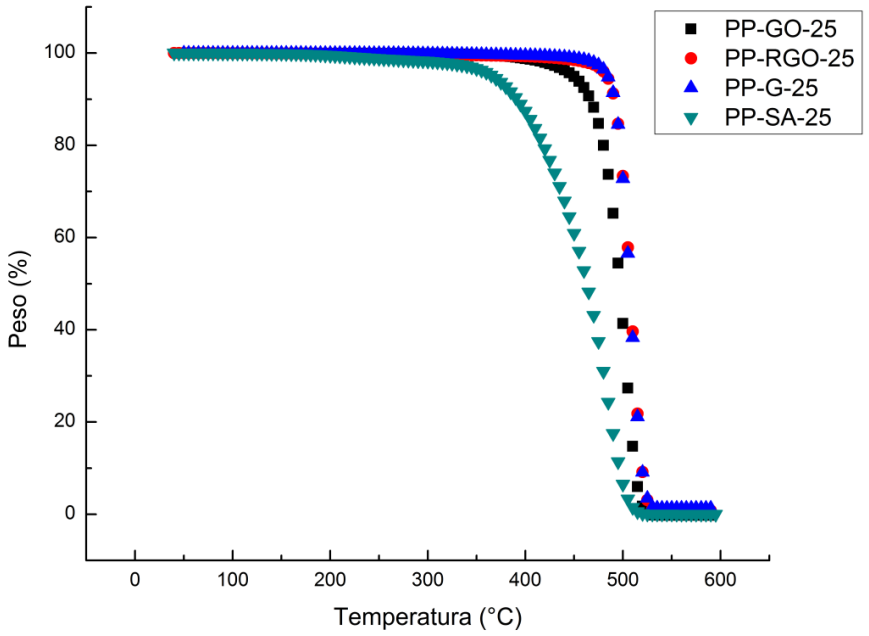


Figura 4.19. Resultado de TGA de los materiales con 0.25% en peso de material de grafeno.

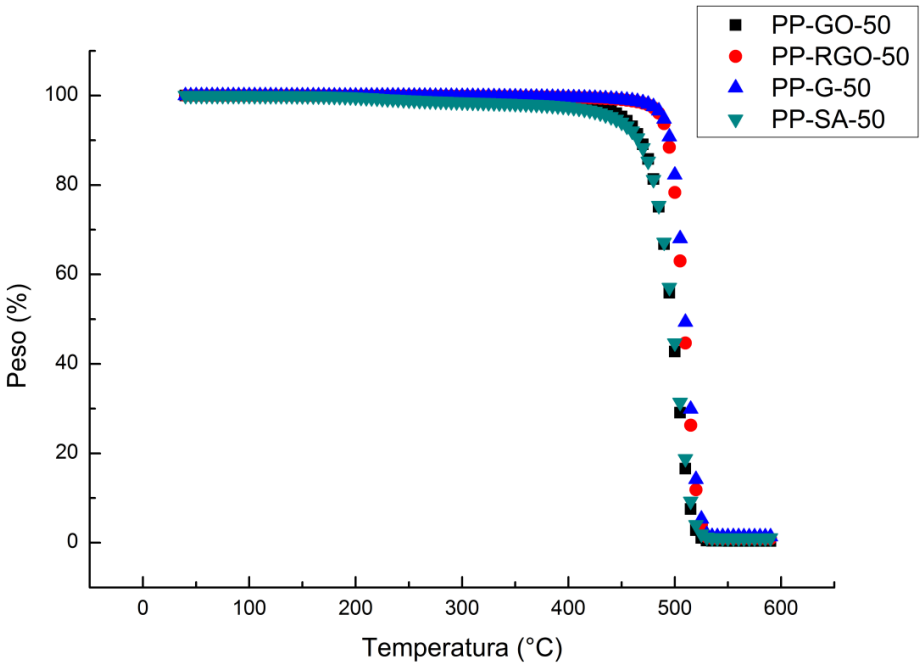


Figura 4.20. Resultado de TGA de los materiales con 0.50% en peso de material de grafeno.

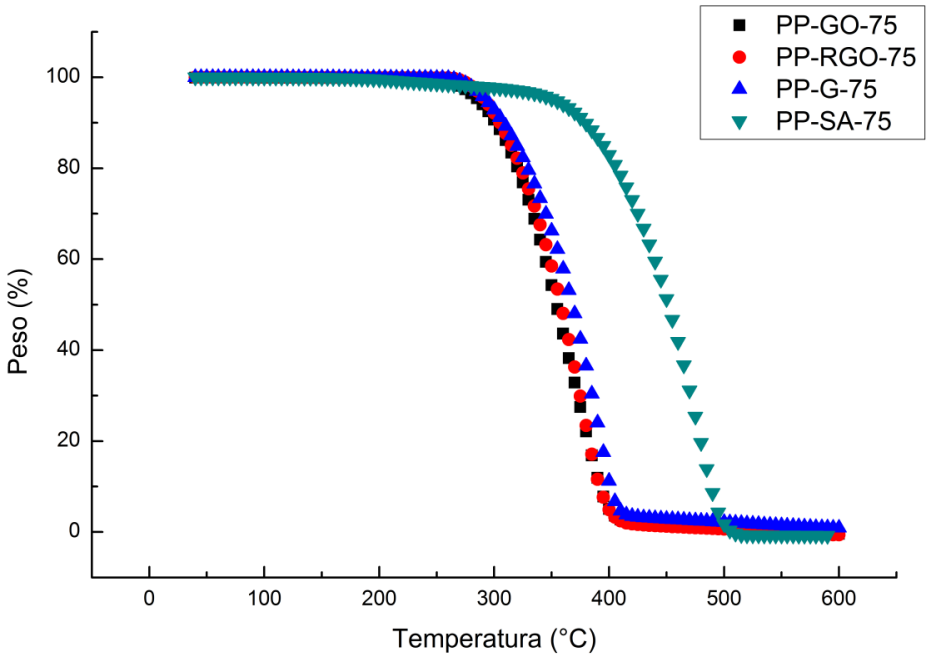


Figura 4.21. Resultado de TGA de los materiales con 0.75% en peso de material de grafeno.

En la figura 4.21 se observa que a esta concentración el desempeño de PP-G-75, PP-GO-75 y PP-RGO-75 es muy semejante; sin embargo, PP-SA-75 tuvo una gran mejoría en su estabilidad térmica en comparación con la de los otros compositos. Esto puede deberse a que el ácido esteárico, al tener una parte polar y otra no polar, promueve la interacción entre el óxido de grafeno y el polipropileno.

4.2.3 Calorimetría de Barrido Diferencial.

Los valores de los resultados obtenidos en el análisis de DSC para los nanocompositos son mostrados en la tabla 4.7. El incremento en los valores de porcentaje de cristalinidad obtenidos está por arriba de lo reportado [3, 4, 31].

Tabla 4.7. Datos de los compositos obtenidos en DSC.

Muestra	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PP-01	118	82.1	156	64.2	30.7
PP-GO-25	118.1	82.3	157.2	68.0	33.4
PP-GO-50	118.1	88.5	158.5	70.4	35.5
PP-GO-75	117.8	83.4	159.4	62.9	32.5
PP-RGO-25	122.2	86.1	159.4	81.0	39.7
PP-RGO-50	123.4	70.6	159.6	67.4	34.0
PP-RGO-75	124.7	85.7	160.9	82.1	42.5
PP-G-25	122.8	83.6	158.8	81.3	39.9
PP-G-50	123.8	87.5	159.3	83.0	41.8
PP-G-75	125	77.8	160.8	74.2	38.4
PP-SA-25	112.5	84.2	156.5	69.3	34.0
PP-SA-50	116.2	92.2	157	71.9	36.2
PP-SA-75	116.1	88.0	157.9	67.3	34.8

T_c: Temperatura de cristalización; T_m: Temperatura de fusión; ΔH_c: cambio en la entalpía de cristalización; ΔH_m: cambio en la entalpía de fusión; X_c: porcentaje de cristalinidad

Los resultados de GO son mostrados en la figura 4.22. En la parte izquierda de la imagen se observa que la temperatura de cristalización de los compositos con GO es casi igual que la de PP-01. En la parte derecha de la figura 4.22 se muestran los procesos de fusión para los distintos compositos con óxido de grafeno.

Se observa que con el aumento de la concentración de GO, la temperatura de fusión aumenta ligeramente. PP-01 llegó a 156°C, mientras que los materiales PP-GO-25, PP-GO-50 y PP-GO-75 alcanzaron temperaturas de 157.2, 158.5 y 159.4°C. El punto de fusión es una función del espesor y el grado de perfección de las lamelas. En consecuencia, al no haber cambio notorio en la temperatura de cristalización, el aumento en la temperatura de fusión puede deberse a la formación de cristales más estrechos y con menores defectos [56].

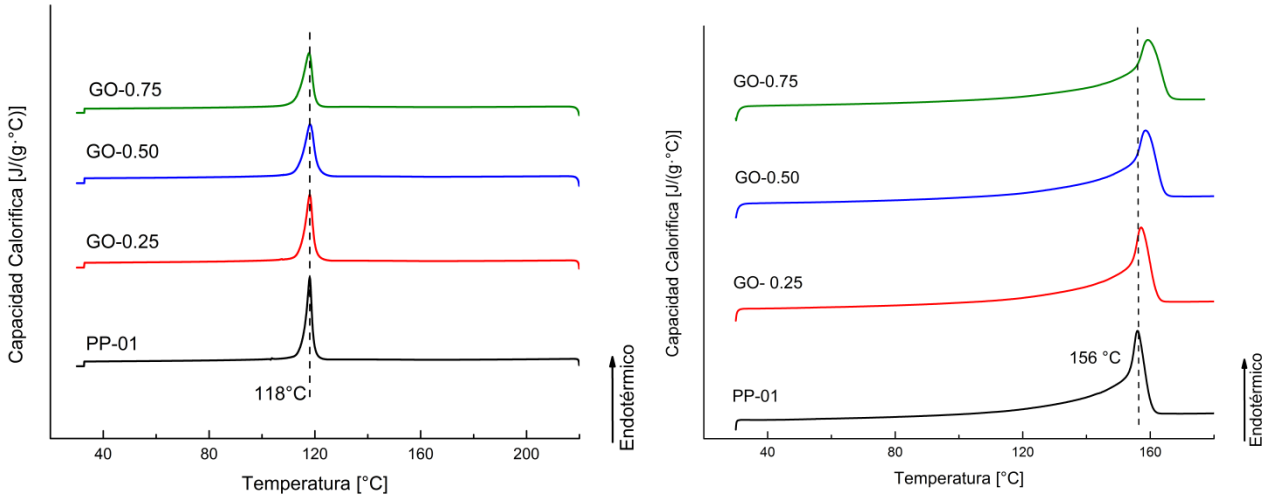


Figura 4.22. Resultados de DSC para materiales con óxido de grafeno a distintas concentraciones. A la izquierda: proceso de cristalización. A la derecha: proceso de fusión.

En los materiales de con óxido de grafeno reducido si se presentó un cambio en la temperatura de cristalización, el cual puede apreciarse en la parte izquierda de la figura 4.23. Para los materiales PP-RGO-25, PP-RGO-50 y PP-RGO-75, las temperaturas de cristalización fueron 122.2, 123.4 y 124.7 °C, respectivamente. El composito con 0.75 % en peso de óxido de grafeno presentó un porcentaje de cristalinidad de 42.5 %.

Los procesos de fusión de los nanocompuestos con óxido de grafeno reducido son mostrados en la parte derecha de la figura 4.23. Las temperaturas de fusión de los diferentes materiales fueron 159.4, 159.6 y 160.9°C para PP-RGO-25, PP-RGO-50 y PP-RGO-75, respectivamente.

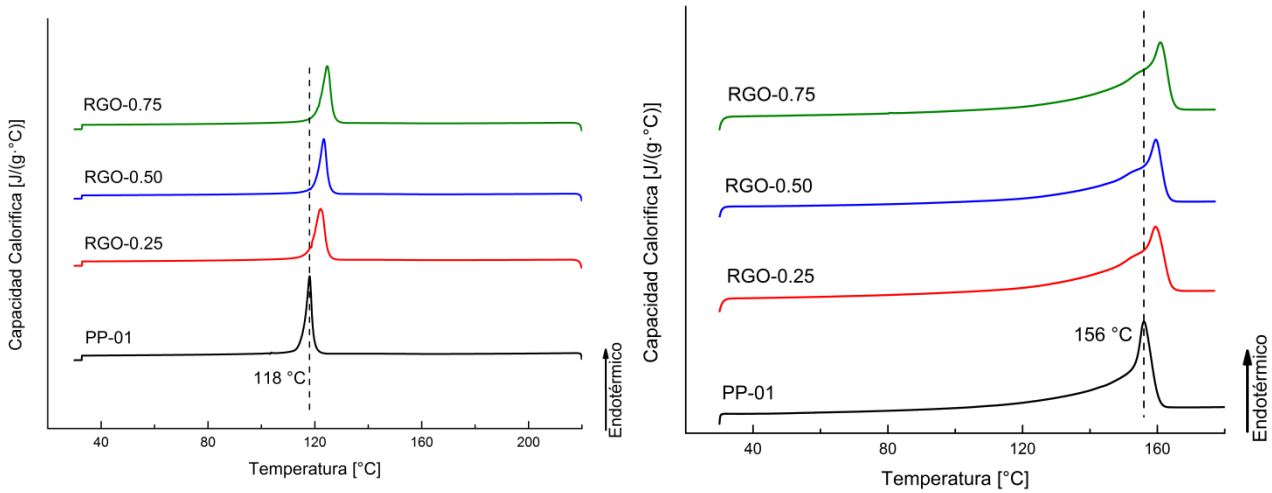


Figura 4.23. Resultados de DSC para materiales con óxido de grafeno reducido a distintas concentraciones. A la izquierda: proceso de cristalización. A la derecha: proceso de fusión.

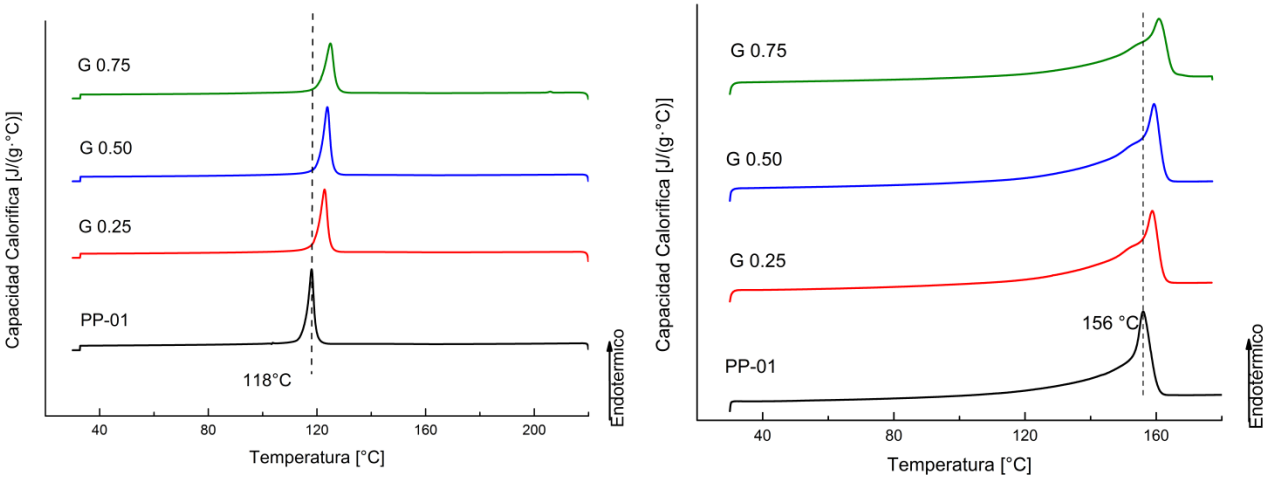


Figura 4.24. Resultados de DSC para materiales con grafeno comercial a distintas concentraciones. A la izquierda: proceso de cristalización. A la derecha: proceso de fusión.

El aumento en la temperatura de cristalización indica que el óxido de grafeno reducido puede aumentar la velocidad de nucleación favoreciendo una mayor cristalinidad [4], lo cual concuerda con los resultados de difracción de rayos X presentados anteriormente.

Los resultados de los materiales con grafeno comercial son mostrados en la figura 4.24. En la parte derecha de esta figura se muestran los procesos de fusión de los compositos y la parte izquierda los procesos de cristalización. A mayor concentración de grafeno comercial son mayores las temperaturas de cristalización y de fusión. Las temperaturas de cristalización fueron de 122.8, 123.8 y 125°C para las muestras PP-G-25, PP-G-50 y PP-G-75, respectivamente. Las temperaturas de fusión fueron de 158.8, 159.3 y 160.8°C para los materiales PP-G-25, PP-G-50 y PP-G-75, respectivamente. Estos resultados indican que el grafeno comercial aumenta la velocidad de nucleación promoviendo una mayor cristalinidad, lo cual puede observarse en los resultados obtenidos en difracción de rayos X. Estos materiales presentaron un aumento en su cristalinidad.

Los resultados de los materiales con ácido esteárico son mostrados en la figura 4.25. A la izquierda son mostrados los procesos de cristalización y a la derecha los procesos de fusión. Las temperaturas de cristalización de los materiales PP-SA-25, PP-SA-50 y PP-SA-75 son 112.5, 116.2 y 116.1°C respectivamente.

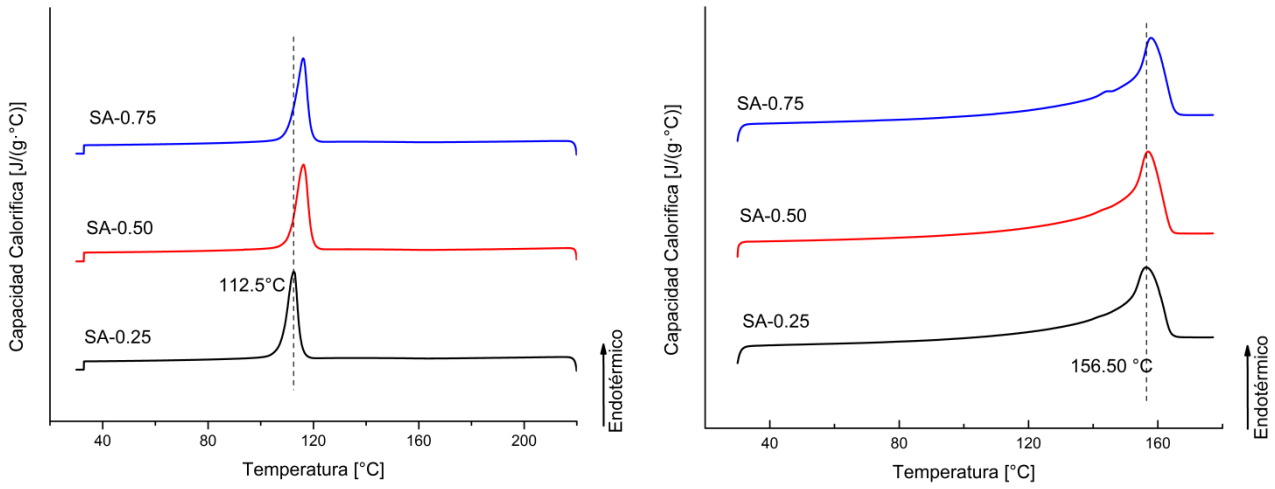


Figura 4.25. Resultados de DSC para materiales con SA a distintas concentraciones. A la izquierda: proceso de cristalización. A la derecha: proceso de fusión.

Las temperaturas de fusión de los materiales son 156.5, 157, 157.9°C para los compositos PP-SA-25, PP-SA-50 y PP-SA-75, respectivamente. La disminución de las temperaturas de cristalización indica que la velocidad de nucleación de estos compositos es menor, esto puede ser debido a que el ácido esteárico al interaccionar con el polipropileno genera mayor volumen libre, siendo necesaria menor temperatura para su reacomodo. Estos materiales presentaron un ligero aumento en la cristalinidad en comparación con el polipropileno puro.

4.2.4 Análisis Dinámico Mecánico.

En la tabla 4.8 son presentados los resultados de las gráficas tan delta de los compositos. Las muestras de polipropileno con óxido de grafeno son mostrados en la figura 4.26. La muestra PP-GO-25 presenta el mayor módulo de almacenamiento desde -60°C hasta 10.7°C. A partir de los 10.7°C las muestras presentan un comportamiento semejante al de PP-01. Los compositos PP-GO-50, PP-GO-75 y PP-01 presentaron un incremento en el módulo de almacenamiento a partir de 99.3°C, 96°C y 104.6°C, respectivamente. PP-GO-75 no mostró aumento en el módulo de almacenamiento.

El módulo de almacenamiento presenta un valor alto cuando la movilidad molecular es limitada o restringida.

Cuando la temperatura se acerca a la región de temperatura de transición vítrea (T_g), hay una caída en el valor del módulo indicando la transición de estado rígido, donde los movimientos moleculares están restringidos, a un estado gomoso donde las cadenas tienen mayor libertad para moverse.

El mejoramiento del módulo se atribuye a alta dureza intrínseca del nanorelleno y a una buena adhesión interfacial entre el nanorelleno y la matriz polimérica [54]. En la figura 4.26 se observa que a bajas temperaturas si hay mejora en el módulo, pero a partir de la temperatura de transición vítrea del polipropileno (12.5 °C, calculada por el pico de tan delta) el comportamiento es semejante al del PP-01.

Tabla 4.8. Resultados de Tan delta de los compositos.

Compositos	T_g $(°C)$	T_α^* $(°C)$
PP-01	12.5	97.33
PP-GO-25	12.0	-----
PP-GO-50	12.6	96.4
PP-GO-75	13.3	94.3
PP-RGO-25	12.5	107.4
PP-RGO-50	10.3	107.7
PP-RGO-75	10.5	110.3
PP-G-25	11.0	-----
PP-G-50	11.5	102.4
PP-G-75	11.5	-----
PP-SA-25	9.5	95.3
PP-SA-50	10.5	-----
PP-SA-75	9.6	78.5

T_g: Temperatura de transición vítrea; T_α^*: Temperatura de la transición alfa.

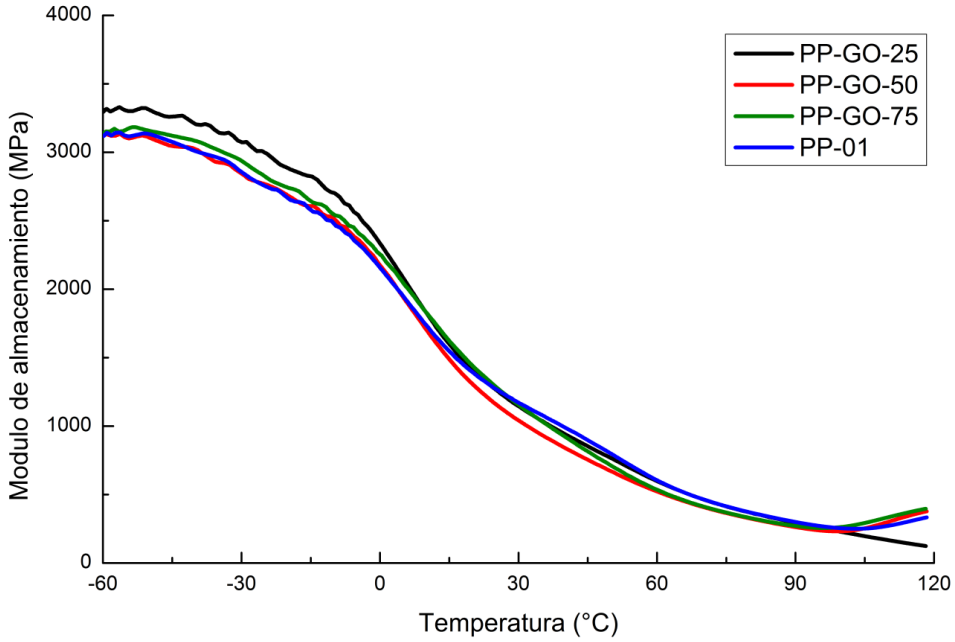


Figura 4.26. Módulo de almacenamiento para compositos de polipropileno con óxido de grafeno.

Esto puede deberse a que el óxido de grafeno no presentó una buena adhesión interfacial con el polipropileno por la naturaleza polar del óxido de grafeno y la naturaleza no polar del polímero.

En la figura 4.27 se muestran los resultados de tan delta de los compositos con óxido de grafeno. En ella se puede apreciar que hay dos transiciones. El valor de la temperatura de transición vítrea de los compositos se obtiene del pico de la transición que se encuentra en el rango de -15 °C a 35 °C, los cuales se aprecian en la tabla 4.8. Solamente con la mayor concentración hubo aumento de la temperatura de transición vítrea con respecto al polipropileno puro, pero fue de 0.8°C. La segunda transición, que abarca de los 45°C a los 115°C es la transición T_{α}^{*} [30].

Esta transición ocurre en polímeros cristalinos y semicristalinos y está asociada con el deslizamiento entre cristalitas, esto ayuda a extender el rango de operación del material por encima de la Tg. Dicha transición ya ha sido reportada [56]. Los resultados de las muestras PP-RGO se aprecian en la figura 4.28.

.

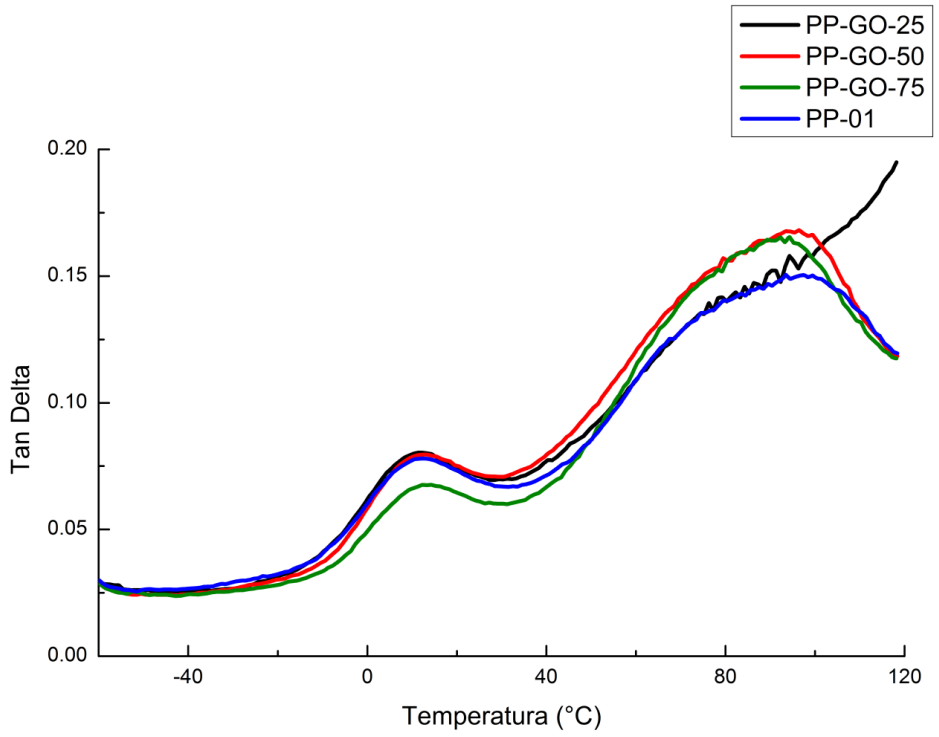


Figura 4.27. Tan delta para materiales de polipropileno con óxido de grafeno.

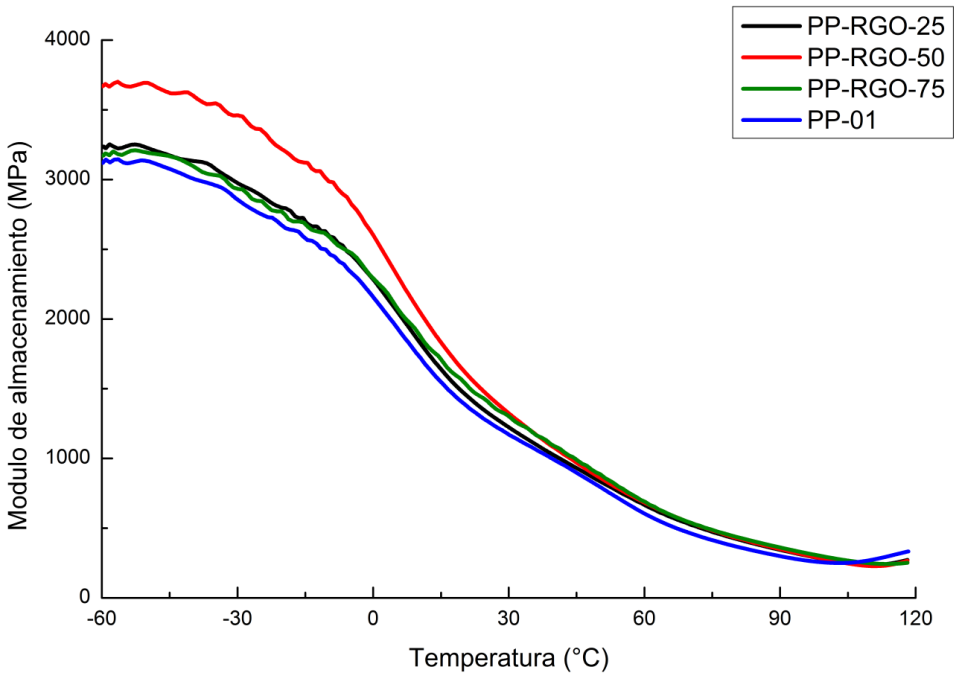


Figura 4.28. Módulo de almacenamiento para compositos de polipropileno con óxido de grafeno reducido.

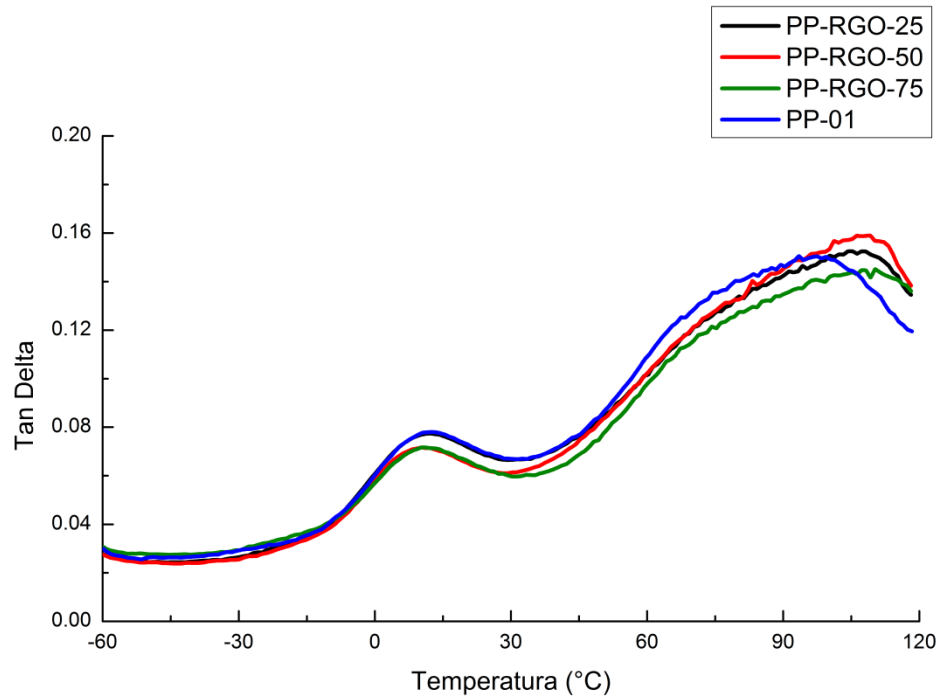


Figura 4.29. Tan delta para materiales de polipropileno con óxido de grafeno reducido.

En el rango entre -60°C a 37°C, PP-RGO-50 presenta el mayor valor del módulo de almacenamiento. Después los módulos de almacenamiento de los 3 materiales con RGO son similares. La figura 4.28 muestra que el mejoramiento del valor del módulo de almacenamiento es mucho mayor que con el óxido de grafeno, además de que el polímero puro estuvo por debajo de los demás materiales en la mayor parte del rango de temperaturas, esto puede deberse a una mejor adhesión interfacial del relleno con la matriz polimérica.

En la figura 4.29 se aprecian los resultados de tan delta para las muestras polipropileno con RGO. Se observa que las temperaturas de transición vítrea son muy semejantes entre sí, mientras que las temperaturas de la transición alfa son superiores a las del polipropileno puro. (PP-RGO-75 presentó una T_{α}^{*} con 13 °C arriba de la T_{α}^{*} de PP-01).

Respecto a los resultados de los nanocompositos grafeno comercial, el material PP-G-25 presentó el mayor módulo de almacenamiento, seguido por el PP-G-50. El PP-G-75 presento valores ligeramente superiores al PP-01. El módulo de almacenamiento solo aumento para las muestras PP-G-50 a 107.6°C y para PP-01 a 103.3°C.

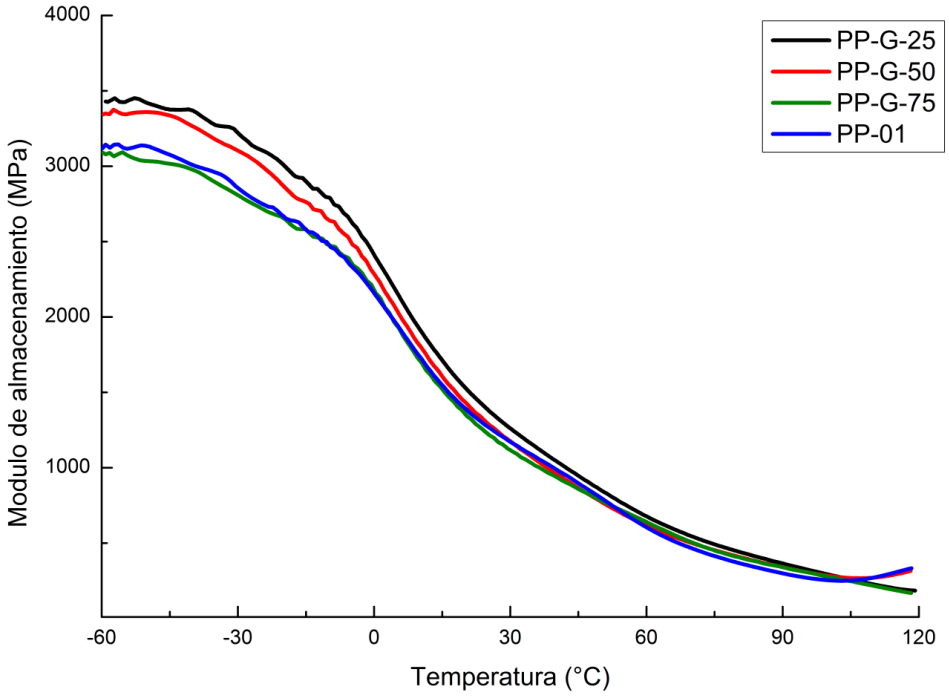


Figura 4.30. Módulo de almacenamiento para compositos de polipropileno con grafeno comercial.

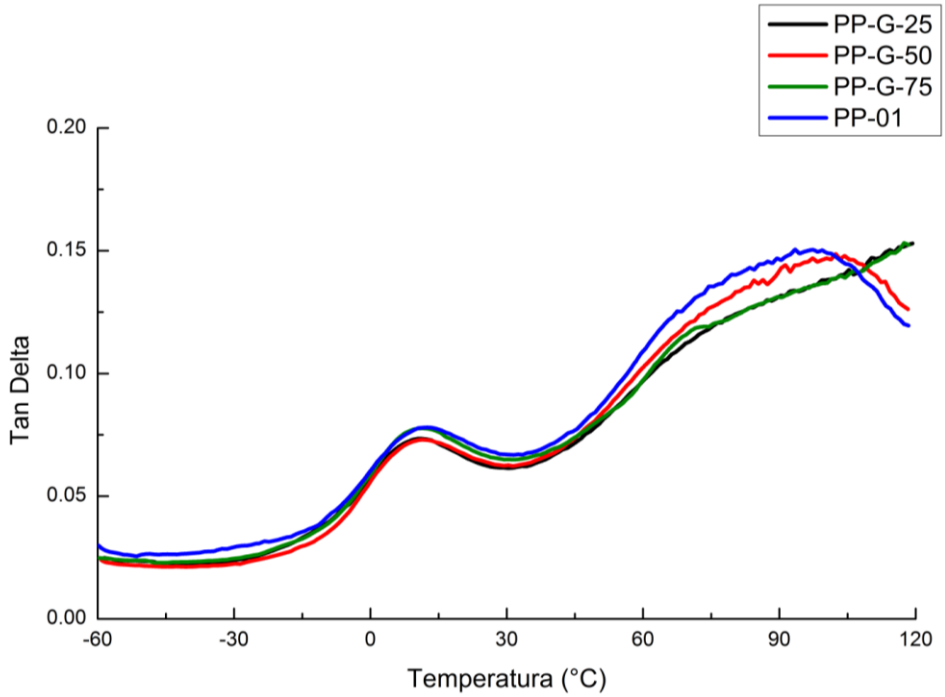


Figura 4.31. Tan delta para materiales de polipropileno con grafeno comercial.

Los resultados de los materiales polipropileno con grafeno comercial son mostrados en la figura 4.30. Los tres compositos con grafeno comercial presentan temperaturas de transición vítrea ligeramente menores a la del polipropileno puro. Estos resultados no son tan alejados que los observados en los materiales con óxido de grafeno reducido y pueden deberse a que es poca la cantidad de relleno utilizado, esto ya ha sido reportado [56]. La disminución de la T_g también puede deberse a que el grafeno comercial promueve un mejor acomodamiento de las cadenas poliméricas, lo que provoca una disminución del volumen, esto se reflejaría en una T_g menor. El material con 0.50 por ciento en peso de grafeno comercial fue el único composito que mostró una temperatura de transición alfa mayor que la del PP (figura 4.31).

Los resultados de módulo de almacenamiento y de tan delta de los compositos de PP con ácido esteárico son presentados en la figura 4.32 y 4.33, respectivamente. En la figura 4.32 se encontró que PP-01 y PP-SA-75 tienen un módulo de almacenamiento semejante, hasta los -4.5 °C, a partir de esta temperatura el material PP-01 presenta el mayor módulo de almacenamiento y así se mantiene hasta los 87.4 °C.

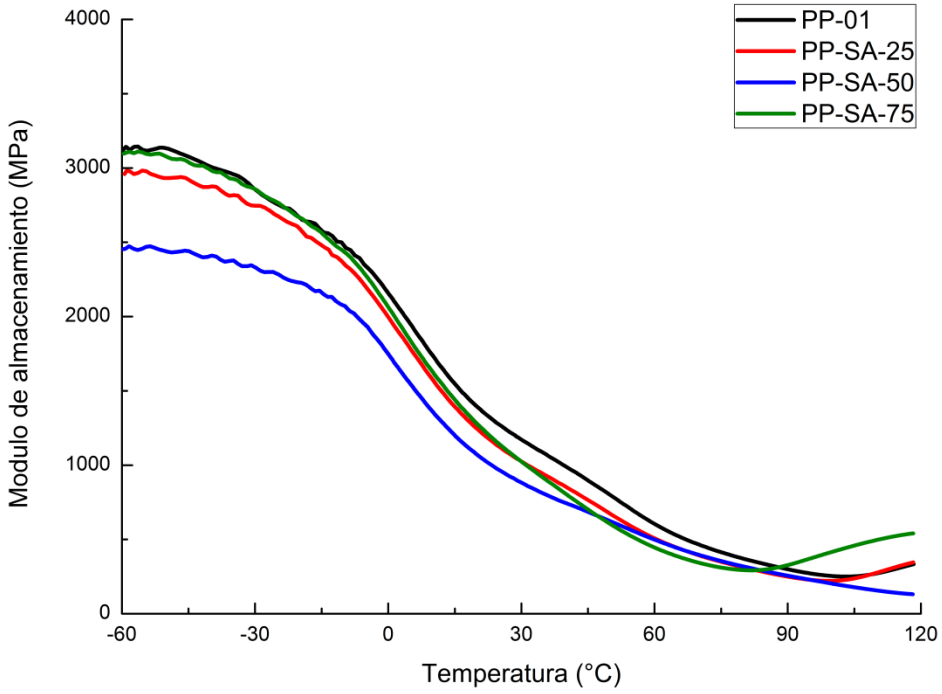


Figura 4.32. Módulo de almacenamiento para compositos de polipropileno con óxido de grafeno y ácido esteárico.

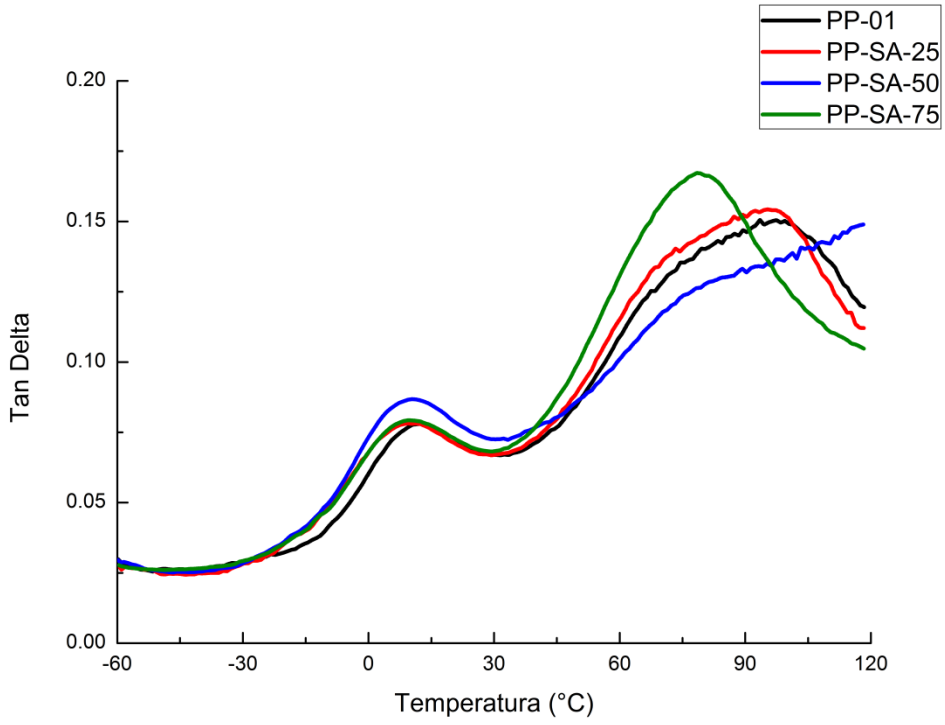


Figura 4.33. Tan delta para materiales de polipropileno con óxido de grafeno y ácido esteárico.

A partir de los 87.4 °C el módulo de almacenamiento del composito PP-SA-75 aumenta, el módulo del PP-01 y de PP-SA-25 es semejante y el de PP-SA-50 es el menor de todos. Esto puede deberse a que al interaccionar el ácido esteárico con el polímero, el ácido se acomoda como si fuera ramificación de la cadena y promueve el aumento del volumen libre entre las cadenas, facilitando su deslizamiento y disminuyendo su módulo de almacenamiento.

Las temperaturas de transición vítrea son menores a las de PP-01 y son muy semejantes entre sí. La temperatura de la transición alfa de PP-SA-25 es ligeramente menor que la de PP-01, mientras que la de PP-SA-75 es mucho menor. Por otra parte, PP-SA-50 presenta una ondulación.

Los resultados de los materiales con 0.25% en peso de relleno son presentados en la figura 4.34. Se observa que PP-G-25 es ligeramente superior a PP-RGO-25, que a su vez es presenta mayor módulo de almacenamiento que PP-GO-25, para el rango -60°C a 19.5°C. A partir de los 19.5 °C, PP-GO-25, PP-RGO-25 y PP-G-25 presentaron un valor de módulo de almacenamiento semejante, mientras que la muestra PP-SA-25 tiene el valor de módulo de almacenamiento más bajo en casi todo el rango de temperaturas. En 110.8°C aumenta el módulo de almacenamiento para PP-RGO-25, mientras que PP-G-25 no muestra aumento. Al llegar a 99.6°C, el material PP-SA-25 presenta un aumento en el módulo de almacenamiento y al alcanzar 106.8°C, su módulo de almacenamiento es el mayor de todos los compositos de este grupo. Estos resultados pueden ser debido a que el ácido esteárico favorece el deslizamiento de las cadenas, y como consecuencia disminuye el valor del módulo de almacenamiento.

Los valores de tan delta de los compositos son presentados en la figura 4.35. Las temperaturas de transición vítrea de las muestras son muy semejantes entre sí. La T_{α}^{*} del composito con óxido de grafeno reducido fue la mayor, mientras que las muestras con óxido de grafeno y con grafeno comercial no presentaron dicha transición.

El comportamiento de los materiales con 50% en peso de relleno es mostrado en la figura 4.36. En dicha figura se aprecia que la muestra con óxido de grafeno reducido presenta el mayor módulo de almacenamiento en casi todo el rango de temperaturas.

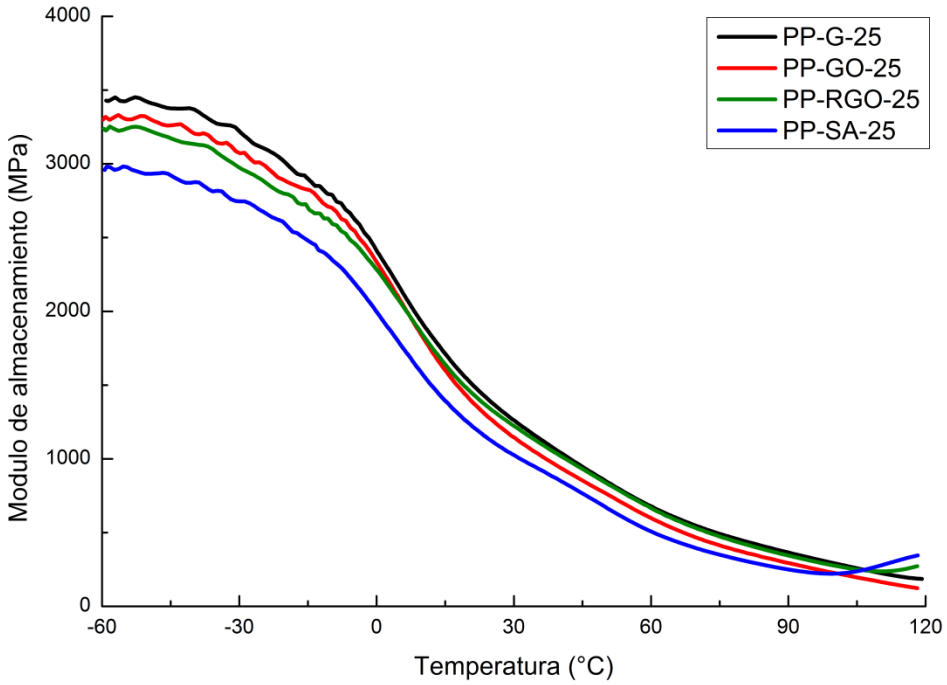


Figura 4.34. Módulo de almacenamiento para compositos con 0.25% en peso de relleno.

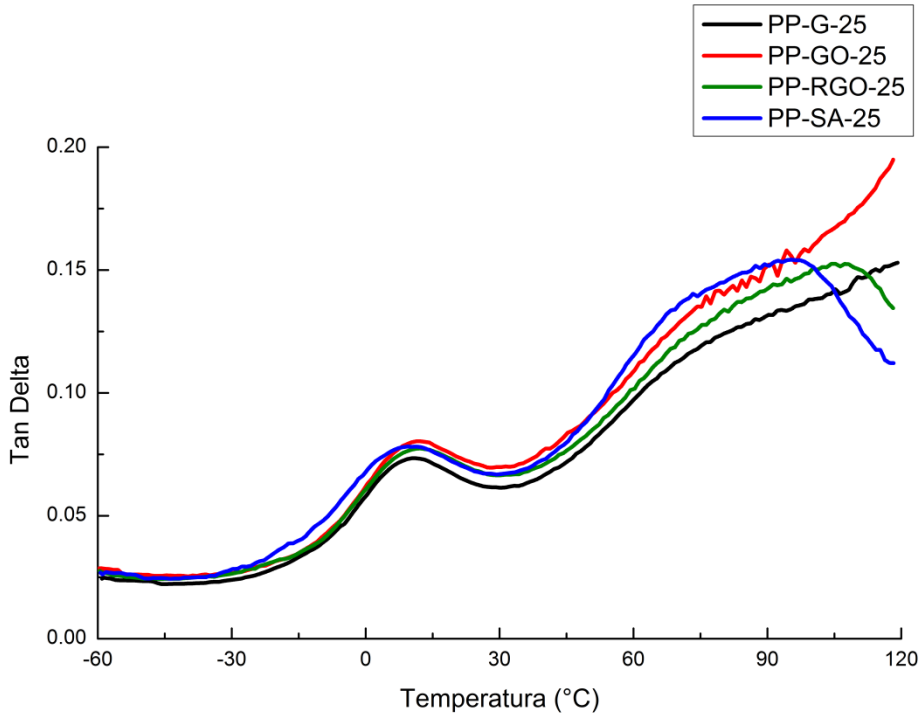


Figura 4.35. Resultados de tan delta para compositos con 0.25% en peso de relleno.

Por otra parte, el material con grafeno comercial a bajas temperaturas se comporta más parecido al óxido de grafeno y conforme aumenta la temperatura las tres muestras presentan un comportamiento semejante. El módulo de almacenamiento del composito PP-SA-50 está por debajo de las demás muestras en todo el rango de temperaturas.

En la figura 4.37 son presentados los resultados de tan delta de los compositos con 0.50 por ciento en peso de relleno. Las temperaturas de transición vítrea son semejantes entre ellos. Respecto a las temperaturas de la transición alfa, la mayor temperatura la presenta el material con RGO, después le sigue el composito con grafeno comercial, después el PP-GO y la muestra con ácido esteárico no presenta una transición bien definida.

Los resultados de los nanocompuestos con 0.75% en peso de relleno son mostrados en la figura 4.38. Esta figura muestra que en el rango de -60°C a -4°C, todos los materiales tienen el mismo comportamiento. A mayor temperatura se muestran ligeras diferencias, siendo el material con óxido de grafeno reducido el que presenta más alto valor del módulo de almacenamiento.

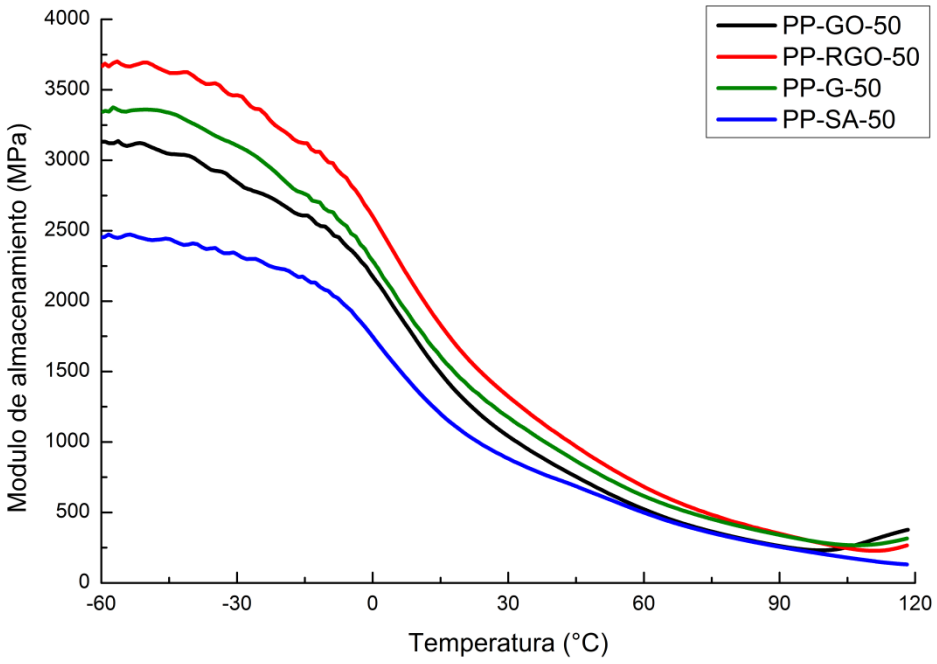


Figura 4.36. Módulo de almacenamiento para compositos con 0.50% en peso de relleno.

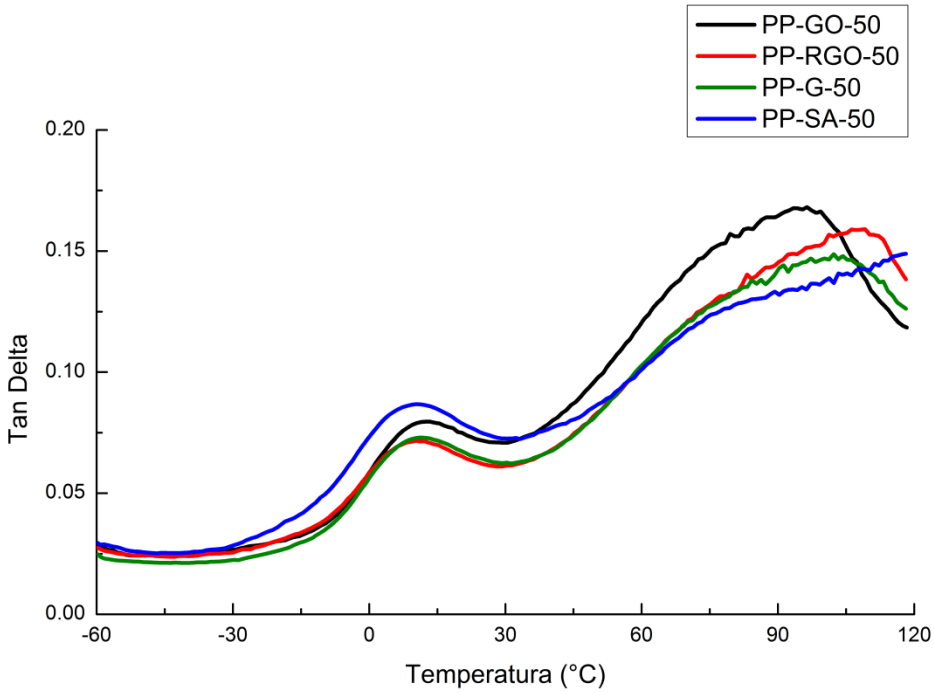


Figura 4.37. Resultados de tan delta para compositos con 0.50% en peso de relleno.

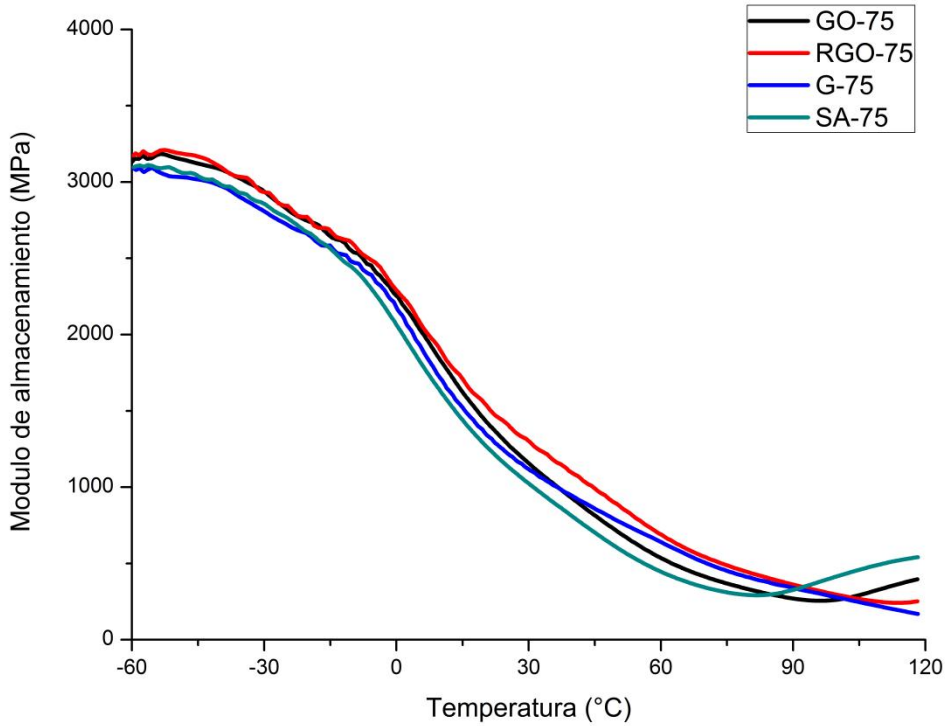


Figura 4.38. Módulo de almacenamiento para compositos con 0.75% en peso de relleno.

Después le sigue el nanocomposito con grafeno comercial, cuyo valor de módulo de almacenamiento permanece por debajo del material con óxido de grafeno reducido en todo el rango de temperaturas. Después sigue el material PP-GO-75 y al final, con menor valor de módulo de almacenamiento, el nanocomposito PP-SA-75. Los materiales PP-GO-75 y PP-SA-75 presentan aumento del módulo de almacenamiento a 96.5° y 82.5°C, respectivamente.

En la figura 4.39 son presentados los resultados de tan delta de los compositos con 0.75 por ciento en peso de relleno. El material con GO es el que presenta mayor temperatura de transición vítrea, sin embargo los valores son muy cercanos entre sí. En cuanto a las temperaturas de la transición alfa, la muestra con RGO presenta la mayor temperatura, seguida por el GO y por último el composito con ácido esteárico. Esta transición no es clara para el material con grafeno comercial. La altura de los picos de la T_{α}^{*} de PP-GO- 75 y PP-SA-75 son de altura semejante pero sus temperaturas son diferentes, lo que indica que con la adición del ácido esteárico se promovió el movimiento de las cadenas poliméricas, ya que se requirió una temperatura menor.

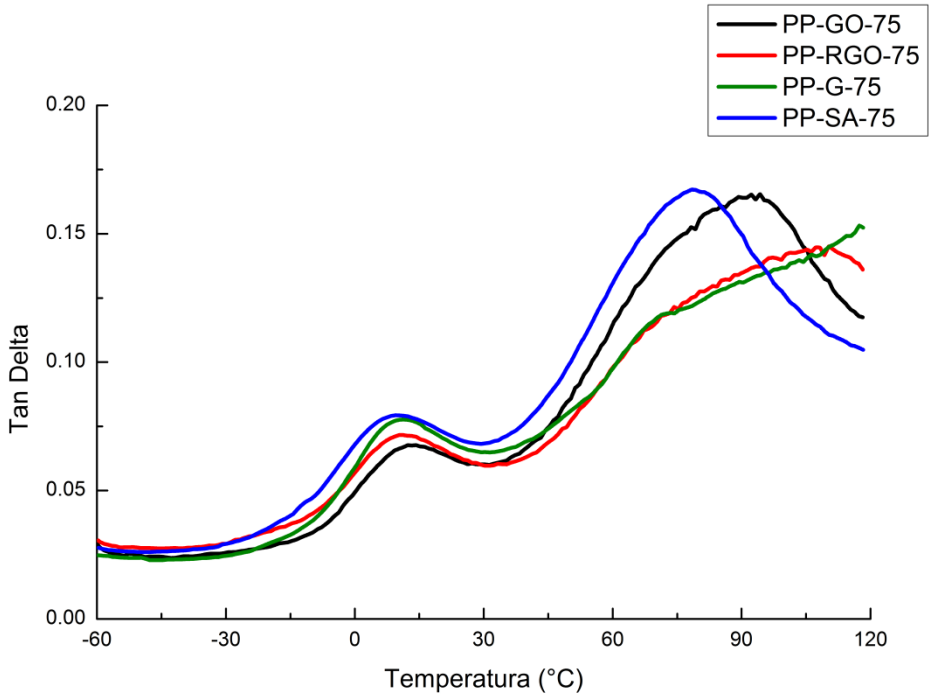


Figura 4.39. Resultados de tan delta para compositos con 0.75% en peso de relleno.

4.2.5 Ensayo de tracción.

Con esta técnica se obtuvieron resultados de módulo de Young, la elongación y la resistencia tensil, los cuales son mostrados en la tabla 4.9. Los resultados del módulo de Young son mostrados en la figura 4.40.

El módulo de Young del polipropileno puro fue de 1500 MPa (se agregó una línea punteada en la figura 4.40 para facilitar la comparación de las muestras con el PP-01).

Los tres materiales con óxido de grafeno mostraron valores menores al PP-01 (se observó que a mayor concentración de óxido de grafeno fue menor el valor de módulo obtenido). Los tres materiales con óxido de grafeno reducido presentaron valores de módulo más altos que el polipropileno puro (la muestras con 0.25%, 0.50 % y 0.75% en peso de óxido de grafeno reducido mostraron un aumento en el módulo de Young de 25%, 21% y 51%, respectivamente). Estos valores están por encima de los reportados [55, 3]; Fu y colaboradores obtuvieron 23% de mejoría para 0.25% en peso de óxido de grafeno [4].

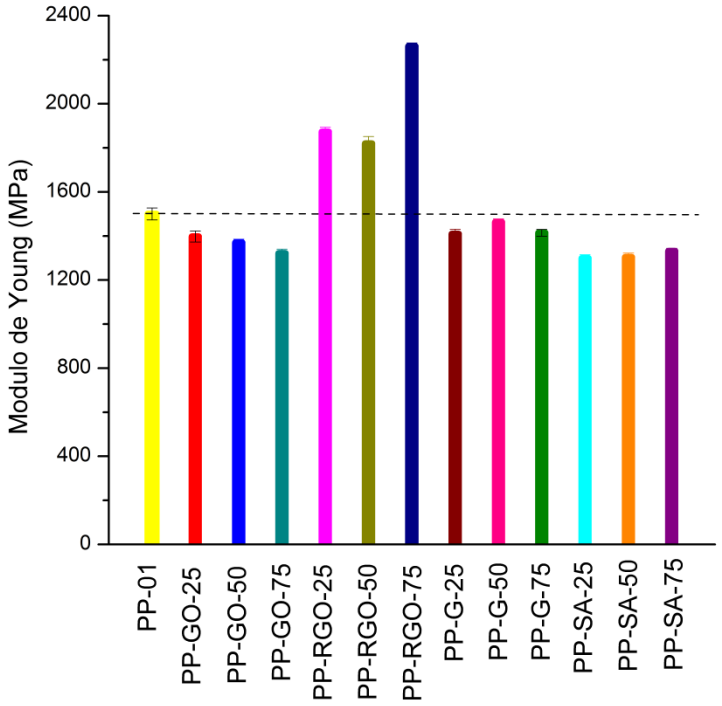


Figura 4.40. Resultados del módulo de Young de los compositos.

Tabla 4.9. Valores de módulo de Young, elongación y resistencia tensil para los compositos.

Muestra	Módulo (Mpa)	Desviación de módulo	Elongación (%)	Desviación de elongación	Resistencia tensil (Mpa)	Desviación de resistencia tensil
PP-01	1500.00	157.2884	1524.11	233.425	28.06	1.71
PP-GO-25	1397.70	145.5883	1483.70	227.69	28.69	2.08
PP-GO-50	1369.53	89.7391	1223.70	291.26	29.68	1.34
PP-GO-75	1321.44	108.0097	1605.93	186.835	28.6	1.38
PP-RGO-25	1873.07	118.5571	1429.63	260.37	32.02	1.15
PP-RGO-50	1819.49	185.5876	1537.04	305.05	32.29	1.18
PP-RGO-75	2261.02	87.3760	1755.28	391.16	34.72	1.25
PP-G-25	1408.97	124.5512	1516.35	219.37	29.77	1.31
PP-G-50	1462.77	85.8775	1326.95	310.225	28.72	1.86
PP-G-75	1414.36	87.3184	923.37	178.49	27.38	1.36
PP-SA-25	1299.45	92.0445	1632.36	335.915	26.77	1.33
PP-SA-50	1303.87	104.8397	1473.44	385.72	26.69	2.31
PP-SA-75	1331.23	73.3129	1524.02	315.935	26.63	1.2

Las muestras con grafeno comercial presentaron valores de módulo menores a PP-01 (el mejor de estas muestras fue PP-G-50 con 1462.77 MPa). Los materiales con ácido esteárico presentaron los valores más bajos de módulo de Young (PP-SA-75 tuvo un valor de módulo de 1331.23 MPa).

Para los compositos de polímero con óxido de grafeno, las propiedades mecánicas tales como el módulo de Young, resistencia tensil y elongación al quiebre dependen de su estado de dispersión, porcentaje de cristalinidad así como las interacciones interfaciales entre el óxido de grafeno y la matriz polimérica semicristalina [57].

El aumento del módulo de Young con el óxido de grafeno reducido puede deberse a que éste material presenta menor cantidad de oxígenos y de grupos funcionales, lo cual puede promover la interacción interfacial del relleno con el polímero (no polar). La disminución del módulo de Young en los materiales con óxido de grafeno puede deberse a una menor interacción interfacial con el relleno, por tener mayor contenido de oxígeno y de grupos funcionales.

El óxido de grafeno reducido presenta valores superiores de módulo de Young que el grafeno comercial, esto puede ser el resultado de que las láminas del grafeno comercial están formadas por más capas que las láminas de RGO (como se vió en DRX). Mayor número de capas por lámina implica menor área para la interacción interfacial.

Los materiales con ácido esteárico presentan menores valores de módulo, probablemente porque al mezclarse con el PP, aumentaron el volumen libre, disminuyendo la viscosidad, lo cual se ve reflejado en la disminución del módulo de almacenamiento y la T_g (análisis de DMA).

Los resultados de elongación de las distintas muestras son mostrados en la figura 4.41. Las muestras que mejoraron la elongación del polipropileno puro fueron: PP-RGO-75 (15%), PP-SA-25 (7%) y PP-GO-75 (5%), mientras que se ha reportado que la elongación no varía considerablemente [55, 57]. La incorporación de un relleno en un polímero termoplástico usualmente produce la reducción de la elongación [58]. La mejoría en la elongación puede deberse a la flexibilidad que presenta el grafeno.

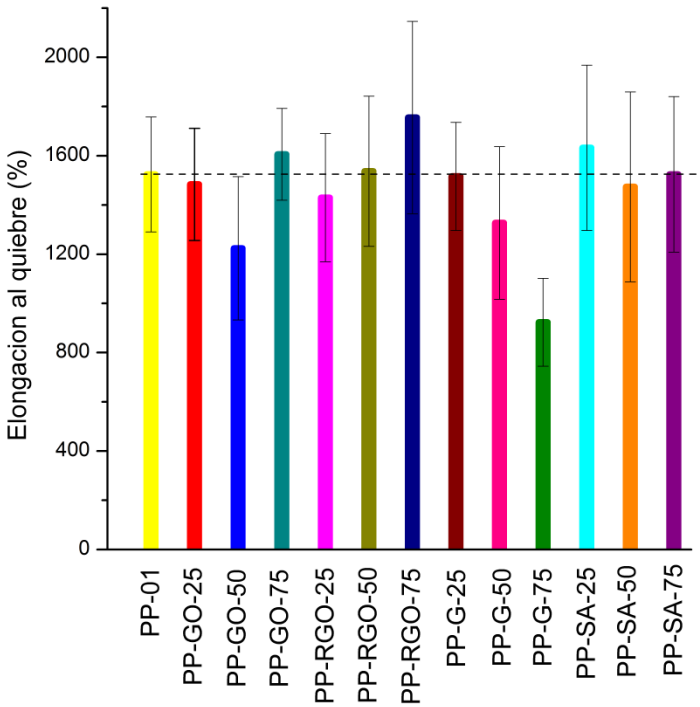


Figura 4.41. Resultados de elongación de los materiales.

En la figura 4.42 son presentados los resultados de la resistencia tensil. Los compositos con óxido de grafeno reducido son las que presentaron un mayor incremento en esta propiedad: PP-RGO-25 (14%), PP-RGO-50 (15%) y PP-RGO-75 (24%). Este aumento puede deberse a una muy buena interacción interfacial entre RGO y el polímero. También aumentó ligeramente la resistencia tensil en los compositos con óxido de grafeno y en los compositos con grafeno comercial al 0.25% en peso y 0.50% en peso.

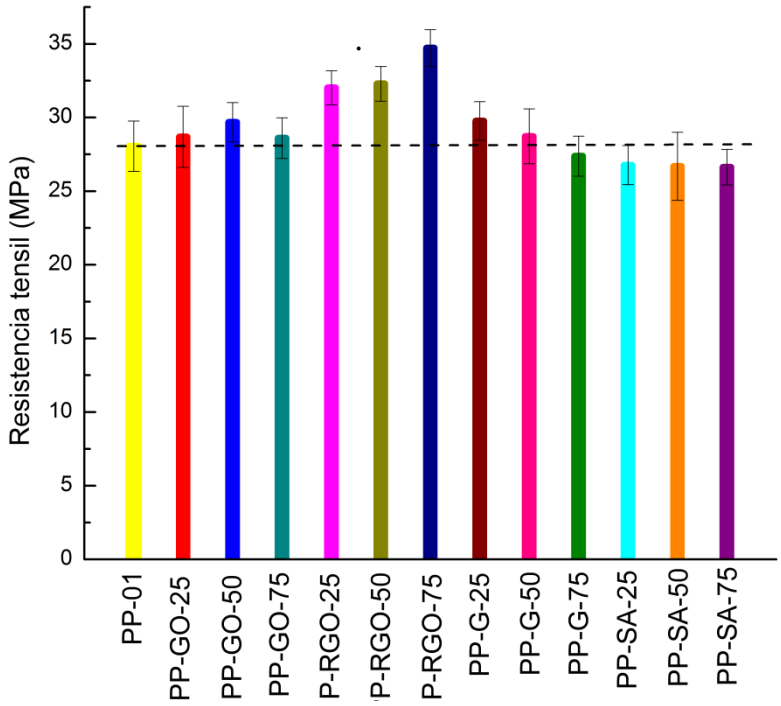


Figura 4.42. Resultados de resistencia tensil de los materiales.

4.2.6 Ensayo de impacto Izod.

Los resultados del ensayo de impacto Izod son mostrados en la tabla 4.10. Los materiales con óxido de grafeno reducido fueron los únicos que presentaron mejoría en la resistencia al impacto Izod (19%, 15% y 31% para PP-RGO-25, PP-RGO-50 y PP-RGO-75, respectivamente).

Tabla 4.10. Resultados de resistencia al impacto Izod de los compositos.

Muestra	Impacto (J/m)
PP-01	7.39
PP-GO-25	7.03
PP-GO-50	7.41
PP-GO-75	6.66
PP-RGO-25	8.81
PP-RGO-50	8.49
PP-RGO-75	9.69
PP-G-25	5.49
PP-G-50	6.50
PP-G-75	6.67
PP-SA-25	5.95
PP-SA-50	6.06
PP-SA-75	6.03

Drzal y colaboradores [59] reportaron un aumento en la resistencia al impacto (Izod) de 10% y 21% en sus compositos de polipropileno con óxido de grafeno reducido con 0.25% en peso y 1% en peso, respectivamente.

La diferencia en la resistencia al impacto puede ser el resultado de diferencias en la morfología cristalina del polímero, o por cambios en los mecanismos de absorción de energía (por ejemplo el aumento en la deformación plástica a lo largo de la interfase matriz-refuerzo), agrietamiento porque los rellenos causan impedimento, formación de huecos y grietas en los bordes de los refuerzos.

5. Conclusiones

La adición de óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido mejoraron las propiedades mecánicas del polipropileno. El óxido de grafeno, óxido de grafeno reducido y grafeno comercial mejoraron la estabilidad térmica del polipropileno.

En el ensayo de tracción, se encontró que el módulo de Young aumentó solamente para los materiales con óxido de grafeno reducido. Para 0.75 por ciento en peso de óxido de grafeno reducido, el módulo de Young aumentó un 51 por ciento. Los valores de módulo para PP-G, PP-GO y PP-SA son inferiores al valor del polipropileno.

La elongación disminuyó en la mayoría de los materiales, pero fue incrementada en tres muestras. El material PP-RGO-75 presentó un aumento del 15%; PP-GO-75 y PP-SA-25 mostraron un incremento del 5% y 7%, respectivamente.

La resistencia tensil fue mayor en los materiales con óxido de grafeno reducido. PP-RGO-75 tuvo un aumento del 24%, mientras que PP-RGO-25 y PP-RGO-50 presentaron un incremento del 14% y 15%, respectivamente. Las tres muestras con óxido de grafeno y PP-G-25 y PP-G-50 mostraron un ligero aumento.

La resistencia al impacto se incrementó con la adición de óxido de grafeno reducido. El material con mayor concentración, PP-RGO-75, presentó un aumento del 31%. PP-RGO-25 y PP-RGO-50 mostraron un aumento del 19% y 15%, respectivamente.

En el análisis de rayos X, no aparece ningún pico correspondiente a los distintos materiales de grafeno, lo cual es de esperarse, ya que las concentraciones de dichos rellenos son muy bajas. En todos los materiales se identificaron 7 picos correspondientes a la fase α del polipropileno. La adición de óxido de grafeno no mostró efecto en la cristalinidad del polipropileno. Por otra parte, el óxido de grafeno reducido aumentó el pico correspondiente a la fase α (040), de tal manera que a mayor concentración de RGO, es mayor el pico, mientras que la fase (110) disminuyó. Las muestras con grafeno comercial también mostraron un aumento en la intensidad del pico de la fase α (040). Fue mostrada una disminución en el pico de α (040) y un incremento en el pico de la fase (110) con la adición de ácido esteárico.

Se analizó la estabilidad térmica de los distintos materiales con el análisis termogravimétrico. Los resultados obtenidos muestran que todos los materiales presentan mayor estabilidad térmica que el polipropileno puro.

Para los materiales con óxido de grafeno, PP-GO-25 y PP-GO-50 mostraron resultados semejantes entre ellos, mientras que PP-GO-75 se comportó de manera semejante al PP-01. Los materiales con óxido de grafeno reducido (PP-RGO-25 y PP-RGO-75) presentaron similitud en su respuesta. La muestra PP-RGO-75 presentó comportamiento parecido a PP-01. Las muestras PP-G-25 y PP-G-50 exhibieron un comportamiento muy semejante, y PP-G-75 fue ligeramente superior a PP-01. De los materiales con ácido esteárico, el que mostró mayor estabilidad térmica fue el PP-SA-50, mientras que los materiales PP-SA-25 y PP-SA-75 tuvieron comportamientos parecidos entre sí.

Al comparar la estabilidad térmica de los materiales con diferentes rellenos a una misma concentración se obtuvieron los siguientes resultados. Para los materiales con concentración de 0.25% en peso, se encontró que los materiales con óxido de grafeno reducido y grafeno comercial (PP-RGO-25 y PP-G-25, respectivamente) presentaron la mayor estabilidad térmica, además de un comportamiento similar. Después se encuentra el PP-GO-25 y al final el PP-SA-25.

En los nanocompositos con 0.50% en peso de relleno se observó que los materiales con óxido de grafeno reducido y grafeno comercial (PP-RGO-50 y PP-G-50, respectivamente) presentaron la mayor estabilidad térmica y comportamiento semejante, y los materiales con óxido de grafeno y con ácido esteárico (PP-GO-50 y PP-SA-50, respectivamente) también presentaron comportamiento semejante entre ellos. Para los materiales con 0.75% en peso, PP-SA-75 mostró la mayor estabilidad térmica, después PP-RGO-75, PP-G-75 y PP-SA-75, siendo ligeramente superior la respuesta de la muestra PP-G-75.

Se calcularon las temperaturas de cristalización, temperaturas de fusión, cambio en las entalpias de cristalización, cambios en las entalpias de fusión y el porcentaje de cristalinidad de los compositos con la calorimetría de barrido diferencial. El incremento en los valores de porcentaje de cristalinidad obtenidos está por arriba de lo reportado.

Todas las muestras presentaron aumento en el porcentaje de cristalinidad, siendo los compositos con óxido de grafeno reducido y grafeno comercial los que alcanzaron los valores más altos. En los materiales de óxido de grafeno no se observa cambio en la temperatura de cristalización, mientras que la temperatura de fusión aumentó ligeramente.

Los materiales con óxido de grafeno reducido si mostraron un aumento tanto en la temperatura de cristalización como en la temperatura de fusión. A mayor cantidad de relleno, mayor fue el aumento de temperatura de cristalización y temperatura de fusión. El aumento en la temperatura de cristalización indica que el óxido de grafeno reducido puede aumentar la velocidad de nucleación favoreciendo una mayor cristalinidad, lo cual va de acuerdo a los resultados obtenidos en difracción de rayos X.

Las muestras con grafeno comercial presentaron un incremento en su temperatura de cristalización y de fusión, de tal manera que a mayor concentración de relleno, fue mayor el incremento en la temperatura de cristalización y temperatura de fusión. Los materiales con ácido esteárico presentaron temperaturas de cristalización más bajas que PP-01, mientras que las temperaturas de fusión fueron casi iguales.

Los módulos de almacenamiento y tan delta (temperaturas de transición vítrea y temperaturas de transición alfa) de los compositos fueron obtenidos mediante el análisis dinámico mecánico.

Los resultados de tan delta muestran que el polipropileno presenta dos transiciones. La temperatura de transición vítrea del polipropileno puro es de 12.5 °C (calculada por el pico de tan delta) En los materiales con óxido de grafeno, PP-GO-25 mostró mayor módulo de almacenamiento en el rango de temperaturas de -60°C a 10.7°C. A partir de la temperatura de transición vítrea del polipropileno, el comportamiento de los compositos es semejante al del polipropileno puro. PP-GO-75 no mostró aumento en el módulo de almacenamiento. Sólo la muestra PP-GO-75 presentó una temperatura de transición vítrea superior a la de PP-01 (menos de un 1 °C de diferencia).

En los materiales con óxido de grafeno reducido, PP-RGO-50 presenta mayor valor de módulo de almacenamiento en el rango de -60°C hasta 37°C. Después los módulos de almacenamiento de los tres compositos con óxido de grafeno reducido son similares. Los valores de módulo de almacenamiento de estas muestras es mucho mayor que el que presentaron los compositos con óxido de grafeno, además de superar el valor de módulo de almacenamiento del polipropileno puro en la mayor parte del rango de temperaturas. Las temperaturas de transición vítrea de la muestra PP-RGO-25 fue la misma del polímero puro, mientras que para los otros compositos sus T_g fueron ligeramente inferiores a la del polímero puro. Las muestras presentaron temperaturas de la transición alfa superiores a las del polipropileno puro. (PP-RGO-75 mostró 13 °C más).

Respecto a los materiales con grafeno comercial, PP-G-25 mostró los valores más altos de módulo de almacenamiento, seguido por PP-G-50, cuyos comportamientos fueron semejantes. La muestra PP-G-75 presentó comportamiento similar al polipropileno puro. A partir de los 103.3 °C aumento el módulo de almacenamiento de PP-01 y el valor de PP-G-50 aumentó a partir de 107.6 °C. La disminución de la T_g puede deberse a que la cantidad de relleno utilizada es baja o a que el grafeno comercial promueve un mejor acomodamiento de las cadenas poliméricas, disminuyendo el volumen, y por consecuencia disminuyendo el valor de la T_g.

Las muestras con ácido esteárico que mostraron mayor valor de módulo de almacenamiento fueron: PP-01 y PP-SA-75. Estas muestras presentaron un comportamiento semejante hasta los -4.5 °C.

Desde -4.5 °C hasta 87.4 °C, el polipropileno puro alcanzó el valor más alto de módulo de almacenamiento. A partir de los 87.4 °C el módulo de almacenamiento del composito PP-SA-75 aumenta, el módulo del PP-01 y de PP-SA-25 es semejante y el de PP-SA-50 es el menor de todos. Las temperaturas de transición vítrea son menores a las de PP-01 y son muy semejantes entre sí. Las T_α^* de los compositos son menores que la T_α^* del polipropileno puro. PP-SA-50 presenta una ondulación.

Para los materiales con 0.25% en peso de relleno, PP-G-25 presenta un valor de módulo de almacenamiento ligeramente arriba del que alcanzó PP-RGO-25, el cual fue superior al de PP-GO-25 (en el rango de -60°C a 19.5°C). A partir de los 19.5 °C, PP-GO-25, PP-RGO-25 y PP-G-25 presentaron un valor semejante, mientras que la muestra PP-SA-25 mostró el valor más bajo en casi todo el rango de temperaturas. A 106.8°C, PP-SA-25 tuvo el mayor módulo de almacenamiento. Las temperaturas de transición vítrea de las muestras son muy semejantes entre sí. La T_α^* del composito con óxido de grafeno reducido fue la mayor, mientras que las muestras con óxido de grafeno y con grafeno comercial no presentaron dicha transición.

Para los compositos con 50 por ciento en peso de relleno, se encontró que la muestra con óxido de grafeno reducido presenta el mayor módulo de almacenamiento en casi todo el rango de temperaturas. A bajas temperaturas, el composito con grafeno comercial presenta un desempeño semejante a la muestra con óxido de grafeno. Conforme aumenta la temperatura, las tres muestras presentan un comportamiento semejante. La muestra PP-SA-50 presentó el valor más bajo de módulo de almacenamiento en todo el rango de temperaturas. Los compositos presentaron temperaturas de transición vítrea semejantes entre ellos. El composito con óxido de grafeno reducido presento el valor más alto de T_α^*, después PP-G-50, después PP-GO-50 y la muestra con ácido esteárico no presenta una transición bien definida.

Los resultados de los nanocompuestos con 0.75% en peso de relleno mostraron que en el rango de -60°C a -4°C todos los materiales tienen el mismo comportamiento.

A mayor temperatura se muestran ligeras diferencias. PP-RGO-75 presento el valor del módulo de almacenamiento mayor. Después le sigue PP-G-75, PP-GO-75 y al final PP-SA-75. Los materiales PP-GO-75 y PP-SA-75 presentan aumento del módulo de almacenamiento a 96.5° y 82.5°C, respectivamente. PP-GO-75 mostró la mayor T_g, aunque los valores de las temperaturas son muy cercanos entre sí. El composito PP-RGO-75 presentó la mayor T_α^*. Esta transición no es clara en la muestra con grafeno comercial. La altura de los picos de la T_α^* de PP-GO- 75 y PP-SA-75 son de altura semejante, esto sugiere que la adición del ácido esteárico promovió el movimiento de las cadenas poliméricas, disminuyendo el módulo de almacenamiento.

BIBLIOGRAFÍA

1. S. Haider, Y Khan, W. A. Almasry, A. Haider. "Thermoplastic Nanocomposites and Their Processing Techniques, Thermoplastic". Composite Materials. InTech, (2012).

2. S. Zhao, F. Chen, Y. Huang, J.Y. Dong, C. C. Han. "Crystallization behaviors in the isotactic polypropylene/graphene composites". Polymer 55 (2014). 4125 - 4135.

3. X. Yang, X. Wanga, J. Yang, J. Li, L. Wan. "Functionalization of graphene using trimethoxysilanes and its reinforcement on polypropylene nanocomposites". Chemical Physics Letters 570 (2013). 125 – 131.

4. P. Song, Z. Cao, Y. Cai, L. Zhao, Z. Fang, S. Fu. "Fabrication of exfoliated graphene-based polypropylene nanocomposites with enhanced mechanical and thermal properties". Polymer 52 (2011). 4001 – 4010.

5. H. J. Salavagione, G. Martínez and G. Ellis. "Graphene-Based Polymer Nanocomposites, Physics and Applications of Graphene – Experiments", InTech, (2011).

6. Raimond B. Seymour, Charles E. Carraher, Jr. "Introducción a la química de los polímeros". Ed. Reverté 2da reimpresión (2002). 15, 53-55, 130-141, 324, 380, 401.

7. K. Hu, D. D. Kulkarni, I. Choi, V. V. Tsukruk. "Graphene-polymer nanocomposites for structural and functional applications". Progress in Polymer Science (2014). 1934-1972.

8. William. D. Callister, Jr. "Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los materiales". Ed. Reverté, S.A. 114-118, 125, 132, 136, 210-211.

9. Malcom P. Stevens. “Polymer Chemistry An Introduction”. University of Hartford. Oxford University Press. 2da edición (1990). 115.

10. Robert O. Ebewele. “Polymer Science and Technology”. CRC Press (2000). 421, 422.

11. http://roskiencia.files.wordpress.com/2012/12/polipropilenoformula.png.

12. Irvin I. Rubin. “Materiales Plásticos, propiedades y aplicaciones”. Ed. Limusa. 2da reimpresión (1999). 94, 111.

13. http://img.edilportale.com/products/prodotti-38422-rel529ef7b0-e656-4156-a3da-86c9b1fdff02.jpg.

14. http://www.demarkarecambios.es/images/articulos_dm/25334018_DEMARKA_RECAMBIOS.jpg.

15. http://www.ofimax.org/empaques/botonesplasticos/polirpopilenofot.png.

16. http://www.todoenagua.com/media/catalog/category/botela_pp_300x367_1.jpg.

17. http://www.bing.com/images/search?q=polipropileno%20loncheras&qs=n&form=QBIR&pq=polipropileno%20loncheras&sc=0-16&sp=-1&sk=&id=5A2B8C77DDE46BDF9A830307B20CE0BC20551A18&selectedIndex=0#view=detail&id=5A2B8C77DDE46BDF9A830307B20CE0BC20551A18&selectedIndex=0.

18. V. Singh, D. Joung, L. Zhai, S. Das, S.I. Khondaker, S. Seal. “Graphene based materials past present and future”. Progress in Materials Science 56 (2011). 1178-1271.

19. R. Sengupta, M. Bhattacharya, S. Bandyopadhyay, A. K. Bhowmick. “A review on the mechanical and electrical properties of graphite and modified graphite reinforced polymer composites”. Progress in Polymer Science 36 (2011). 638-670.

20. H. Bai, C. Li, G. Shi. “Functional Composite Materials Based on Chemically Converted Graphene”. Advanced Materials 23(2011). 1089-1115.

21. T. Kuila, S. Bose, A. K. Mishra, P Khanra, N. H. Kim, J. H. Lee. “Chemical functionalization of graphene and its applications”. Progress in Materials Science 57 (2012). 1061–1105.

22. C. Soldano, A. Mahmood, E. Dujardin. “Production, properties and potencial of graphene”. Carbón 48 (2010). 2127-2150.

23. R. N. Rothon. “Particulate fillers for polymers”. Rapra Review Reports. Volumen 12, número 9, (2002). 18.

24. D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kriz. “Introduction to spectroscopy”. Thompson Learning. Tercera edición (2001). 13-17, 20, 22-23.

25. http://thesuiteworld.com/wp-includes/theme-compat/electromagnetic-spectrum-frequency-and-wavelength-table-5411.gif.

26. http://www.tappsa.co.za/archive/APPW2002/Title/Analytical_techniques/analytical_techniques_fig12.jpg

27. Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda. “X-Ray Diffraction Crystallography”. Ed. Springer (2011). 1, 73, 74, 107, 108.

28. N.S. Saenko. “The X-ray diffraction study of three-dimensional disordered network of nanographites: experiment and theory”. Physics Procedia 23 (2012). 102 – 105.

29. D. K. Schroder. “Semiconductor material and device characterization”. Ed. John Wiley & Sons (2006). 629, 646-647.

30. D. A. Skoog, F. J. Holler, T. A. Nieman. “Análisis instrumental”. Ed. McGraw-Hill. Cuarta edición. 2001. 464. 469-470, 473, 578, 581-583, 864-865, 870-873.

31. S. Zhao, F. Chen, C. Zhao, Y. Huang, J.-Y. Dong, C. C. Han. “Interpenetrating network formation in isotactic polypropylene graphene composites”. Polymer 54 (2013). 3680-3690.

32. K. P. Menard. “Dynamic mechanical analysis: a practical introduction”. CRC Press LLC. (1999). 14-16, 106, 112, 120.

33. http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/282863?lang=es&region=MX.

34. R. Chang. “Química”. Ed. MC Graw Hill. Sexta edición. 1999. Páginas: 856.

35. http://www.quiminet.com/articulos/las-diferentes-caracteristicas-del-permanganato-de-potasio-2601160.htm.

36. Hoja de datos de polipropileno PROFAX XH1760, INDELPRO.

37. http://eltamiz.com/elcedazo/wp-content/uploads/2013/03/acido-esteárico.png.

38. http://es.wikipedia.org/wiki/%C3%81cido_este%C3%A1rico.

39. www.cheaptubes.com.

40. Y. Hernández, T. Lozano, A. B Morales, F. Navarro-Pardo, P. G Lafleur, S. Sanchez-Valdes, G. Martinez-Colunga, L. Morales-Zamudio, P. de Lira-Gomez. “Improvement of toughness properties of polypropylene filled with nanobentonite using stearic acid as interface modifier”. Journal of Composite Materials. (2016). 1-8.

41. Z. Dai, K. Wang, L. Li, T. Zhang. “Synthesis of Nitrogen-Doped Graphene with Microwave”. International Journal of Electrochemical Science 8 (2013). 9384-9389.

42. D. R. Dreyer, S. Murali, Y. Zhu, R. S. Ruoff, C. W. Bielawski. “Reduction of graphite oxide using alcohols”. Journal of Materials Chemistry (2010).

43. C. Xu, R. Yuan, X. Wang. “Selective reduction of graphene oxide”. New Carbon Materials (2014), 29 (1). 61–66.

44. K. Krishnamoorthy, G. Kim, S. J. Kim. “Graphene nanosheets Ultrasound assisted synthesis and characterization”. Ultrasonics Sonochemistry 20 (2013). 644-649.

45. Norma ASTM D638. Método de prueba estándar para las propiedades tensiles de plásticos. (2012).

46. Norma ASTM D256. Método de prueba estándar para determinar la resistencia al impacto de péndulo Izod de plásticos. (2015).

47. M. E. Achaby, A. Qaiss. “Processing and properties of polyethylene reinforced by graphene nanosheets and carbon nanotubes”. Materials and design 44 (2013). 81-89.

48. J. Mohan. “Organic Analytical Chemistry”. Tabla de frecuencias de absorción características de varios grupos funcionales en moléculas orgánicas. (2003). 212-231.

49. L. Stobinski, B. Lesiak, A. Malolepszy, M. Mazurkiewicz, B. Mierzwa, J. Zemek, P. Jiricek, I. Bieloshapka. “Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods”. Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 195 (2014). 145–154.

50. V. B. Mohan, R. Brown, K. Jayaraman, D. Bhattacharyya. “Characterisation of reduced graphene oxide: Effects of reduction variables on electrical conductivity”. Materials Science and Engineering B 193 (2015). 49–60.

51. S. Y. Toh, K. S. Loh, S. K. Kamarudin, W. R. W. Daud. “Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: Synthesis and characterization”. Chemical Engineering Journal 251 (2014). 422–434.

52. C.B. Boothroyd, M.S. Moreno, M. Duchamp, A. Kovács, N. Monge, G. M. Morales, C. A. Barbero, R. E. Dunin-Borkowski. “Atomic resolution imaging and spectroscopy of barium atoms and functional groups on graphene oxide”. Ultramicroscopy 145 (2014). 66–73.

53. W. Du, S. Qi, Y. Zhu, P. Sun, L. Zhu, X. Jiang. “A simple and practical route to prepare useable pristine graphene for electrochemical applications”. Chemical Engineering Journal 262 (2015). 658–664.

54. B. Yuan, C. Bao, L. Song, N. Hong, K. M. Liew, Y. Hu. “Preparation of functionalized graphene oxide/polypropylene nanocomposite with significantly improved thermal stability and studies on the crystallization behavior and mechanical properties”. Chemical Engineering Journal 237 (2014). 411–420.

55. S. H. Ryu, A. M. Shanmugharaj. “Influence of long-chain alkylamine-modified graphene oxide on the crystallization, mechanical and electrical properties of isotactic polypropylene nanocomposites”. Chemical Engineering Journal 244 (2014). 552–560.

56. K. Chrissafis, K.M. Paraskevopoulos, S.Y. Stavrev, A. Docoslis, A. Vassiliou, D.N. Bikiaris. “Characterization and thermal degradation mechanism of isotactic polypropylene/carbon black nanocomposites”. Thermochimica Acta 465 (2007). 6–17.

57. S. H. Ryu, A. M. Shanmugharaj. “Influence of hexamethylene diamine functionalized graphene oxide on the melt crystallization and properties of polypropylene nanocomposites”. Materials Chemistry and Physics 146 (2014). 478-486.

58. A. Vassiliou, D. Bikiaris, K. Chrissafis, K. M. Paraskevopoulos, S.Y. Stavrev, A. Docoslis. “Nanocomposites of isotactic polypropylene with carbon nanoparticles exhibiting enhanced stiffness, thermal stability and gas barrier properties”. Composites Science and Technology 68 (2008). 933–943.

59. K. Kalaitzidou, H. Fukushima, L. T. Drzal. “Mechanical properties and morphological characterization of exfoliated graphite–polypropylene nanocomposites”. Composites: Part A 38 (2007). 1675–1682